

1

Козлова С.Г.¹, Сергеев Н.А.², Бузник В.М.^{3,4}

Модель С.П. Габуды усреднения локальных магнитных полей в ЯМР твердого тела.

Подвижность атомов и молекул

ЖСХ, т. 57, № 2, 2016, стр. 230 – 254

- Статья поступила: 15.09.2015 г.
- УДК 544.2
- DOI 10.15372/JSC20160201

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Институт физики университета Щецина, Польша*

³ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГИЦ РФ, Москва, Россия*

⁴ *Томский государственный университет, Россия*

В обзоре представлены основные результаты исследований проф. С.П. Габуды, посвященные изучению подвижности атомов и молекул методом ЯМР. Изложены основные принципы предложенной им модели усреднения локальных магнитных полей в условиях атомной и молекулярной подвижности, которая позволяет связать параметры этих полей со структурными особенностями подвижности атомов и молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Рассмотрены ионные и молекулярные кристаллы, цеолиты, молекулярные сита, гидратированные белки и др. Обсуждаются фазовые переходы в гостевых подсистемах, эффекты динамической разупорядоченности и влияние коррелированного движения электронов на подвижность атомов и молекул и их локализацию.

Ключевые слова: ЯМР, подвижность атомов и молекул, твердое тело

2

Козлова С.Г., Рыжиков М.Р., Слепков В.А.

Релятивистские эффекты в оксидах и галогенидах переходных и постпереходных металлов

ЖСХ, т. 57, № 2, 2016, стр. 255 – 273

- Статья поступила: 09.09.2015 г.
- УДК 538.915
- DOI 10.15372/JSC20160202

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В обзоре представлены экспериментальные и теоретические данные по релятивистским эффектам в твердых телах, которые были предметом исследования С.П. Габуды. Рассмотрены координационные и кластерные соединения. Представлены уникальные данные, полученные методами ядерного магнитного резонанса, колебательной спектроскопии, магнетохимии и др. Обсуждаются возможности существования полиморфных фазовых переходов, эффект Яна—Теллера, межмолекулярные взаимодействия и другие эффекты, обусловленные особенностями строения релятивистских волновых функций.

Ключевые слова: релятивистские эффекты, электронное строение, полиморфизм, магнетизм, стереохимически активные неподеленные электронные пары

3

Федотов М.А.

Применение ядерного магнитного резонанса для исследования строения комплексов платиновых металлов в водных растворах

ЖСХ, т. 57, № 3, 2016, стр. 593 – 643

- Статья поступила: 06.02.2015 г.
- УДК 543.422.25:546.92

- DOI 10.15372/JSC20160320

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

В представленном обзоре приведены основные данные ЯМР платиновых металлов $^{99,101}\text{Ru}$, ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{187}Os , ^{195}Pt и донорных атомов лигандов ^1H , ^{13}C , $^{14,15}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P в водных растворах комплексов. Представлен системный анализ возможностей и подходов спектроскопии ЯМР в жидкой фазе, уделено внимание технике измерения параметров ЯМР жидкостей в приложении к водным растворам комплексов платиновых металлов. Введено понятие "координатного сдвига", важного при интерпретации спектров ЯМР комплексов платиновых металлов. Обзор содержит энциклопедическую базу данных ЯМР за 50-летний период, т.е. с момента первого наблюдения спектров ЯМР платиновых металлов вплоть до 2013 г. и некоторых работ 2014 г.

Ключевые слова: $^{99,101}\text{Ru}$, ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{187}Os , ^{195}Pt ЯМР, комплексы платиновых металлов, водные растворы, координатный сдвиг, неорганические лиганды, аминокислотные лиганды, радиоактивные отходы

4

Маленков Г.Г.

Структуры элементов IV группы и твердых фаз воды

ЖСХ, т. 57, № 4, 2016, стр. 831 – 842

- Статья поступила: 01.09.2015 г.
- УДК 548.33
- DOI 10.15372/JSC20160424

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Проведено сравнение структур твердых фаз воды и элементов IV(b) группы периодической таблицы — углерода, кремния, германия и олова. И вода, и перечисленные элементы отличаются большим полиморфизмом. Все названные элементы и лед имеют модификацию, обладающую структурой алмаза. Для всех рассмотренных веществ, кроме олова, известны модификации со структурой гексагонального аналога алмаза — лонсдейлита. Только для льда и углерода не известна модификация со структурой $\beta\text{-Sn}$. Одна из модификаций германия изоструктурна льду III. У олова имеется модификация со структурой $\alpha\text{-Fe}$. Такой же структурой обладают льды VII, VIII и X. И вода, и элементы IVb подгруппы могут образовывать клатратные гидраты, содержащие пустоты в виде многогранников Аллена. В водных клатратах в этих пустотах размещаются атомы благородных газов (Ar, Kr, Xe) и различные молекулы. В клатратах элементов IVb группы находятся атомы металлов, но могут находиться и атомы благородных газов.

Ключевые слова: полиморфизм, лед, углерод, кремний, германий, олово, кристаллические структуры, аморфные тела, клатратные соединения

5

Рузанкин С.Ф., Шубин А.А., Ковальский В.Ю., Зильберберг И.Л.

Анализ спин-поляризованных решений в базисе парных орбиталей

ЖСХ, т. 57, № 5, 2016, стр. 1047 – 1065

- Статья поступила: 28.12.2015 г.
- УДК 544.18:544.478.1
- DOI 10.15372/JSC20160521

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Данная работа представляет собой краткий обзор работ авторов по применению парных орбиталей Лёвдина—Амоса—Холла для анализа спин-поляризованных решений DFT. Возможности данного подхода продемонстрированы на примере (1) моделей гидроксокомплексов Fe(III) с двумя формами терминального оксо-центра, участвующих в

процессе отрыва водорода метана, и (2) моделей оксида ванадия в процессе диссоциации ванадильной группы.

Ключевые слова: теория функционала плотности, решения с нарушенной спиновой симметрией, базис парных орбиталей, спиновая плотность, гидроксид железа, диссоциация C—H связи, $Fe(IV)=O$, $Fe(III)-O\bullet$, диссоциация группы $V=O$

6

Гречановский А.Е.¹, Урусов В.С.², Еремин Н.Н.²

Изучение авторадационных повреждений в минеральных матрицах методом молекулярной динамики

ЖСХ, т. 57, № 6, 2016, стр. 1306 – 1326

- Статья поступила: 14.04.2015 г.
- УДК 548.4:538.913
- DOI 10.15372/JSC20160626

¹ *Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев, Украина*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Россия*

Механизмы радиационных повреждений в минералах, перспективных для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов (циркон $ZrSiO_4$, монацит $LaPO_4$, ортофосфат $YbPO_4$, лакаргиит $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O$ и соединения $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора), были исследованы с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. Рассмотрено формирование поврежденной области в изучаемых структурах, а также процессы "восстановления" (релаксации) этих структур. Количество френкелевских пар и антиструктурных дефектов, которые образуются в структуре этих минералов после прохождения выбитого атома тория, рассчитано с помощью метода молекулярной динамики. Предложен параметр, который характеризует склонность к аморфизации минералов под действием радиационного повреждения. Полученные результаты показывают, что одним из главных факторов, определяющих радиационную устойчивость минералов, является тип кристаллической структуры, причем соединения со структурой монацита являются более радиационно устойчивыми, чем соединения со структурой циркона. Установлено, что склонность к аморфизации соединения $Gd_2Zr_2O_7$ и лакаргиита значительно меньше, чем у других минералов, таких как циркон, монацит и ортофосфат $YbPO_4$. Высокая радиационная устойчивость изученного соединения $Gd_2Zr_2O_7$, а также твердого раствора состава $CaZr_{0,8}Sn_{0,1}Ti_{0,1}O_3$ позволяет предложить их в качестве возможной матрицы для утилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, радиационная устойчивость минералов, твердые растворы, метод полуэмпирических межатомных потенциалов

7

Теплухин А.В.

Короткодействующие потенциальные функции в компьютерном моделировании воды и водных растворов

ЖСХ, т. 57, № 8, 2016, стр. 1723 – 1752

- Статья поступила: 07.10.2015 г.
- УДК 532.74
- DOI 10.15372/JSC20160820

Институт математических проблем биологии РАН, Пущино, Россия

Дан обзор и сравнительный анализ методов ограничения диапазона молекулярных взаимодействий в рамках концепции атом-атомных потенциалов. Основное внимание уделено проблеме расчета электростатической энергии в моделях с периодическими граничными условиями. В ходе многочисленных расчетов термодинамических и структурных

характеристик воды, выполненных с помощью параллельных вычислений методом Монте-Карло, показано, что использование функциональных форм, имитирующих электрический потенциал экранированного заряда, позволяет достичь очень хороших результатов.

Ключевые слова: вода, Монте-Карло, метод Эвальда, параллельные вычисления

2015 год: 4 обзора

1

Банников В.В., Ивановский А.Л.

Новые магнитные материалы на основе полупроводниковых 1111 фаз: теория и эксперимент

ЖСХ, т. 56, № 1, 2015, стр. 155 – 170

- Статья поступила: 22.03.2014 г.
- УДК 541.16.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Представлен краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований, направленных на создание новых магнитных материалов на основе немагнитных полупроводниковых фаз со структурой типа ZrCuSiAs (таких как LaCuSO, LaCuSeO, LaZnAsO, YZnAsO или SrAgSeF) посредством допирования их подрешеток магнитными и немагнитными примесями замещения. С привлечением результатов *ab initio* расчетов зонной структуры обсуждается возможность получения на основе 1111 фаз новых магнитных полупроводников, магнитных металлов и полуметаллов, а также бесщелевых магнитных полупроводников и биполярных магнитных полупроводников. Обсуждаются имеющиеся экспериментальные данные о синтезе и свойствах материалов на основе полупроводниковых 1111 фаз, допированных атомами щелочноземельных и магнитных 3d-металлов.

Ключевые слова: немагнитные полупроводниковые 1111 фазы, примеси замещения, новые магнитные материалы, *ab initio* расчеты, синтез

2

Файнер Н.И., Косяков В.И.

Фазовый состав тонких пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических соединений

ЖСХ, т. 56, № 1, 2015, стр. 171 – 182

- Статья поступила: 19.11.2013 г.
- УДК 547.245:541.64

Высокотемпературные пленки карбонитрида кремния синтезированы плазмохимическим разложением газовых смесей 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС) (синоним по ИЮПАК бис(триметилсилил)амин) с гелием или аммиаком в области температур 673—1273 К. Показано, что пленки карбонитрида кремния, полученные в высокотемпературных процессах плазмохимического разложения кремнийорганических соединений, являются нанокompозитными, в аморфную матрицу которых внедрены кристаллы, принадлежащие к фазам семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$ и примесного графита. Для уточнения ранее полученных с использованием синхротронного излучения данных РФА проведено их сопоставление с литературными результатами моделирования структуры этих фаз. Показано, что в пленках присутствуют нанокристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$. Повышение концентрации аммиака в исходной газовой смеси приводит к уменьшению твердости пленок от 24 до 16 ГПа из-за увеличения содержания в пленках количества нанокристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, обладающих меньшей твердостью по сравнению с $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$.

Keywords: карбонитрид кремния, тонкие пленки, гексаметилдисилазан, плазмохимическое осаждение, РФА с использованием СИ, кристаллические фазы семейства $\alpha\text{-Si}_3 - n\text{C}_n\text{N}_4$

Урусов В.С., Еремин Н.Н.

Локальная структура твердых растворов по результатам компьютерного моделирования и экспериментальным данным

ЖСХ, т. 56, № 4, 2015, стр. 786 – 800

- Статья поступила: 20.02.2014 г.
- С доработки: 08.08.2014 г.
- УДК 548.0
- DOI 10.15372/JSC20150418

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Россия

В работе излагаются возможности изучения локальной структуры в изоморфных системах методами, основанными на минимизации энергии межатомного взаимодействия. Разобрана оригинальная методика теоретического анализа локальной структуры, разработанная авторами в течение ряда лет и реализованная в виде четырех компьютерных программ. В качестве примеров практической реализации этого подхода рассмотрены следующие твердые растворы замещения: галит-сильвин $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$, корундэсколаит $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$, благородная шпинель—магнезиохромит $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$, хризоберилл—мариинскит $\text{Be}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$, гроссуляр—уваровит $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$. Расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ МГУ "Чебышев" для суперъядеек, содержащих несколько тысяч атомов. Проведенный анализ поведения изменения геометрических характеристик CrO_6 -октаэдров в различных изоморфных системах позволил выявить основные причины, влияющие на изменение его параметра релаксации. Обнаружено, что определяющим фактором является размер общей структурной единицы изоморфной смеси. Таким образом, поведение параметра релаксации подчиняется правилу содействия изоморфизма.

Банару А.М., Словохотов Ю.Л.

Кристаллогидраты органических соединений

ЖСХ, т. 56, № 5, 2015, стр. 1024 – 1040

- Статья поступила: 18.04.2014 г.
- С доработки: 21.07.2014 г.
- УДК 548.31
- DOI 10.15372/JSC20150521

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Посвящается памяти чл.-корр. РАН Михаила Ювенальевича Антипина

Рассмотрены структуры различных классов органических кристаллогидратов, приведена их структурная классификация на основе размерности и планарности входящего в них мотива $(\text{H}_2\text{O})_n$ (водного ассоциата). Проведено обобщение структурных данных по величине протоноизбыточности водного ассоциата.

Ключевые слова: кристаллогидрат, водный ассоциат, планарный граф, протоноизбыточность

2014 год: 8 обзоров

Куцевол Н.В.¹, Безуглая Т.Н.¹, Безуглый Н.Ю.^{1,2}

Особенности внутримолекулярной структуры разветвленных полимерных систем в растворе

ЖСХ, т. 55, № 3, 2014, стр. 575 – 586

- Статья поступила: 08.04.2013 г.

- УДК 66.095.26:666.9.017:539.21

¹ Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Украина

² Технологический университет Каунаса, Литва

Обзор посвящен синтезу и свойствам разветвленных полимерных структур контролируемой молекулярной архитектуры. В работе рассмотрены основные пути получения разветвленных макромолекул, проанализированы и обобщены результаты как теоретических расчетов, так и экспериментальных исследований структуры и особенностей поведения в растворе указанных систем. Отмечена перспективность использования разветвленных полимерных систем как альтернатива линейным системам.

Ключевые слова: разветвленные полимеры, молекулярная архитектура, дендримеры, звездообразные сополимеры

2

Войтеховский Ю.Л.

Алгоритм Е.С. Федорова генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров: последние результаты и приложения

ЖСХ, т. 55, № 7, 2014, стр. S111 – S125

- Статья поступила: 29.01.2014 г.
- УДК 548.12

Геологический институт Кольского НЦРАН, Апатиты

К 160-летию со дня рождения академика Е.С. Фёдорова и 120-летию его статьи

"Основания морфологии и систематики многогранников"

В статье рассмотрен алгоритм Е.С. Фёдорова, позволяющий получить из тетраэдра полное комбинаторное разнообразие выпуклых полиэдров. Приведены последние результаты о числе комбинаторно различных выпуклых n-эдров для данного и их точечных группах симметрии. Показаны возможные применения результатов. Сформулированы задачи, которые сегодня можно решить лишь с применением мощных компьютеров.

Ключевые слова: выпуклый полиэдр, комбинаторный тип, фёдоровский алгоритм, точечная группа симметрии, кристаллографические и некристаллографические группы симметрии, комбинаторно асимметричные полиэдры, проекция Шлегеля, систематика и номенклатура выпуклых полиэдров

3

Naumov N.G.^{1,2}, Brylev K.A.^{1,2}, Mironov Y.V.^{1,2}, Cordier S.³, Fedorov V.E.^{1,2}

Octahedral clusters with mixed inner ligand environment: self-assembly, modification and isomerism

ЖСХ, т. 55, № 8, 2014, стр. S201 – S218

- Received: March, 29, 2014
- UDC 542.06:546.77:546.88:548.736:549.46:54.057

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, Russia

³ UMR "Sciences Chimiques de Rennes", URI-CNRS 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu 35042, Rennes Cedex, France

Octahedral cluster complexes of transition metals are associated with halogen or chalcogen inner ligands to form edge-bridged $\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}$ or face-capped $\{M_6(\mu_3-X)_8\}$ cluster cores. The partial exchange of X atoms leading to mixed inner ligand environment invokes a distortion of metallic cluster, reduction of symmetry as well as an isomerism of the cluster cores. This review summarizes preparation methods of mixed ligand cluster complexes with the general formulas $[\{M_6(\mu_2-X)_{12}\}L_6]^n$ or $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$ and their structural features.

Keywords: octahedral cluster, ligand, structure, isomerism, substitution, niobium, molybdenum, rhenium

4

Урусов В.С.

**Правила четности и дисторсии координационных полиэдров
в неорганической кристаллохимии**

ЖСХ, т. 55, № 7, 2014, стр. S94 – S110

- Статья поступила: 17.03.2014 г.
- УДК 548.0

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра
кристаллографии и кристаллохимии*

Формулируется "закон четности координационных чисел": координационные полиэдры (КП) с нечетным числом вершин, за исключением 3 (КП — треугольник), встречаются гораздо реже, чем полиэдры с четным числом вершин. КП с нечетным числом вершин, за исключением треугольника, не могут быть правильными и имеют, по крайней мере, два разных сорта вершин и два набора межатомных расстояний. Главное и первое КЧ всегда сохраняет четность. Искажение КП за счет кристаллохимических причин стремится быть минимальным, подчиняясь правилам псевдосимметрии. Искажение КП приводит, при прочих равных условиях, к увеличению средней длины связи по сравнению с правильным полиэдром (теорема дисторсии). Величина удлинения среднего межатомного расстояния связана со степенью дисторсии линейной или, в случае очень сильного искажения, квадратичной зависимостью. Гистограммы частот распределений межатомных расстояний имеют положительное отклонение от закона нормального распределения Гаусса. Свободная молекула или комплексный ион, имеющие искажение, обязанное направленной конфигурации химических связей или электронным эффектам типа Яна—Теллера для переходных металлов, сохраняют его и в кристаллической структуре. При полимеризации радикалов возникают специфические эффекты искажения, связанные с различным координационным окружением мостиковых и апикальных лигандов.

5

Александров Е.В.¹, Блатов В.А.¹, Прозерпио Д.М.²

**Взаимопроникновение трехпериодических сеток в кристаллических структурах:
методы описания и классификации, геометрико-топологические условия реализации**

ЖСХ, т. 55, № 7, 2014, стр. S126 – S144

- Статья поступила: 19.03.2014 г.
- УДК 548.31

¹ Самарский государственный университет, Россия

² Миланский университет, Италия

В данной обзорной работе описано современное состояние исследований феномена взаимопроникновения каркасных группировок в кристаллических структурах. Приведена общепринятая терминология, применяемая при описании топологии взаимопроникающих мотивов, симметричных и топологических свойств взаимопроникающих систем. Освещены основные достижения кристаллохимии в систематике взаимопроникающих структур. Отмечено, что основным направлением кристаллохимии взаимопроникновения является разработка методов топологической классификации способов переплетения взаимопроникающих группировок и поиска закономерностей их реализации в кристаллических веществах. Рассмотрены основные способы формирования взаимопроникающих структур, возникающие при этом геометрико-топологические ограничения, а также влияние стереохимических факторов и условий проведения синтеза на возможность реализации взаимопроникновения.

Ключевые слова: *взаимопроникновение, топологический анализ атомных сеток, размеры полостей и каналов, стехиометрия*

6

Леонтьева Н.Н.¹, Черепанова С.В.^{2,3}, Дроздов В.А.¹

Терморазложение слоистых двойных Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga гидроксидов: структурные особенности гидроксидных, дегидрированных и оксидных фаз

ЖСХ, т. 55, № 7, 2014, стр. S145 – S162

- Статья поступила: 03.02.2014 г.
- УДК 548.73:539.26:544.77.022

¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

³ *Новосибирский государственный университет*

Анализ литературных данных показал, что, как правило, слоистые двойные гидроксиды, синтезированные методом соосаждения, имеют несовершенную структуру, однако мнения о типе дефектов расходятся. Процесс терморазложения Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al гидроксидов протекает через дегидратацию, дегидроксилирование и декарбонизацию. Первая стадия приводит к появлению слоистой дегидратированной фазы с сильно разупорядоченной структурой, о которой в литературе нет единого мнения. Также остается открытым вопрос о диффузии катионов во время терморазложения, а именно, происходит ли расслоение систем Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al с образованием наногетерогенной оксидной системы или образуется смешанный монофазный оксид, но с очень дефектной структурой.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, гидроталькит, смешанный оксид, разупорядоченная структура, дефекты упаковки

7

Кржижановская М.Г.¹, Бубнова Р.С.^{1,2}, Филатов С.К.¹

Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов

ЖСХ, т. 55, № 7, 2014, стр. S163 – S177

- Статья поступила: 13.02.2014 г.
- УДК 548.3

¹ *Санкт-Петербургский государственный университет*

² *Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Приведен краткий обзор кристаллических структур и термического поведения безводных боратосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов. В силикоборатах ($B/Si > 1$) встречаются атомы бора в треугольной и тетраэдрической координациях, как и в боратах; в двух из трех известных силикоборатов обнаружены уникальные слоистый и цепочечный полианионы. Известные боросиликаты ($B/Si < 1$) являются каркасными, каркасы образованы тетраэдрически координированными атомами бора и кремния; некоторые боросиликаты принадлежат известным структурным типам алюмосиликатов, другие лишь структурно подобны им и модификациям кремнезема, их тетраэдрические каркасы топологически идентичны каркасам алюмосиликатов и $SiC > 2$. Исключение составляют боросиликаты $Li_4B_4Si_8O_{24}$ и лисицынит $KB_2Si_2O_6$, формирующие оригинальные каркасы. В соответствии с близостью химического состава и общностью кристаллического строения, термическое поведение боросиликатов оказывается близким к поведению алюмосиликатов и силикатов, при этом температуры образования, полиморфных превращений, плавления боросиликатов существенно ниже.

Ключевые слова: боратосиликаты, кристаллохимия, полиморфизм, термическое расширение

8

Голованова О.А.¹, Пунин Ю.О.², Изатулина А.Р.², Корольков В.В.¹

Кристаллизация одноводного оксилата кальция в присутствии аминокислот, особенности и закономерности

ЖСХ, т. 55, №7, 2014, стр. S178 – S193

- Статья поступила: 04.02.2014 г.
- УДК 548.5. 546.02

¹ Омский государственный университет

² Санкт-Петербургский государственный университет

В работе исследуется белковый состав органической компоненты мочевых камней и влияние основных аминокислот физиологического раствора на процесс кристаллизации оксалата кальция. С помощью комплексной методики проведен анализ белковых соединений в 40 образцах мочевых камней, полученных как путем открытого оперативного вмешательства, так и с помощью дистанционной литотрипсии. Установлена сильная и при этом избирательная концентрация аминокислот в камнях разного типа по сравнению с формирующими их физиологическими жидкостями. В работе исследованы процессы нуклеации и кинетика кристаллизации одноводного оксалата кальция в модельных растворах без примесей и с добавками 13 аминокислот. Разные аминокислоты могут как ингибировать, так и промотировать эти процессы в зависимости от строения кислоты.

Ключевые слова: камни мочевой системы, кинетика кристаллизации, нуклеация, белковая составляющая, аминокислотный состав, одноводный оксалат кальция

2013 год: 5 обзоров

1

Иванов В.В., Таланов В.М.

Символьное описание упаковок модулей и коды структур кристаллов

ЖСХ, т. 54, № 2, 2013, стр. 346 – 368

- Статья поступила: 08.02.2012 г.
- УДК 548.1

Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск

Представлен краткий обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения и способам описания структурных типов кристаллов. Предложен вариант универсальной системы символьного описания структурных типов кристаллов и модулярных структур с помощью структурных кодов. В основу структурного кода заложено описание геометрии и топологии базового модуля структуры. Структурные коды предназначены для идентификации и систематизации структурных типов веществ, формализации топологических преобразований структур, определения структурных модулей и выявления генетических взаимосвязей между структурами.

Ключевые слова: базовый структурный модуль, структурный тип кристаллов, модулярные структуры, структурные коды кристаллов

2

Дзюба С.А.^{1,2}

Изучение структуры биологических мембран с помощью ESEEM спектроскопии спиновых меток и дейтериевого замещения

ЖСХ, т. 54, № 7, 2013, стр. S5 – S19

- Статья поступила: 20.02.2013 г.
- УДК 577.352

¹ Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Спектроскопия модуляции огибающей сигналов электронного спинового эха (Electron Spin Echo Envelope Modulation, или сокращенно ESEEM) в сочетании с биохимическими методами направленного по месту спинового мечения и использованием дейтериевого замещения в молекулах или в участках молекул может быть использована для выяснения надмолекулярной

(супрамолекулярной) структуры биологических мембран. Описано применение данного подхода к изучению проникновения воды в гидрофобную часть модельных фосфолипидных мембран и в ионные каналы в биологических мембранах, к выяснению локализации и ориентации в мембранах пептидов-антибиотиков, изучению конформаций ферментов и мембранных белков.

Ключевые слова: ЭПР, спиновые метки, электронное спиновое эхо, бислои, проницаемость биологических мембран, пептиды-антибиотики, надмолекулярная структура

3

Кавун В.Я.^{1,2}, Слободюк А.Б.², Алексейко Л.Н.¹, Гончарук В.К.^{1,2}, Меркулов Е.Б.², Ярошенко Р.М.²

ЯМР спектроскопия висмутфторсодержащих стекол с щелочными катионами

ЖСХ, т. 54, № 7, 2013, стр. S32 – S45

- Статья поступила: 23.02.2013 г.
- УДК 544.236.2:543.429.23

¹ Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Обобщены результаты проведенных исследований методами ЯМР ⁷Li, ¹⁹F, ²³Na ионной подвижности в висмутфторсодержащих стеклах в системах BiF₃—LiF и BiF₃—MF—ZrF₄ (M = Li, Na, K, Cs). Анализ спектров ЯМР ⁷Li, ¹⁹F, ²³Na позволил проследить за изменением характера ионных движений во фторидной, литиевой и натриевой подрешетках стекол при вариациях температуры и определить их виды. Установлены диапазоны температур, в которых основными видами ионных движений в изученных стеклах являются диффузия ионов лития, реориентации фторсодержащих группировок, формирующих сетку стекла, и диффузия ионов фтора. Рассмотрена роль щелочных катионов в формировании характера ионной подвижности в висмутфтороцирконатных стеклах.

Ключевые слова: висмутфторсодержащие стекла, спектры ЯМР ⁷Li, ¹⁹F, ²³Na, ионная подвижность, фториды щелочных металлов, циркония, висмута

4

Домрачева Н.Е.¹, Воробьева В.Е.¹, Пятаев А.В.², Манапов Р.А.², Зуева Е.М.³, Груздев М.С.⁴, Червонова У.В.⁴

Ступенчатое магнитное поведение жидкокристаллического комплекса железа(III)

ЖСХ, т. 54, № 7, 2013, стр. S20 – S31

- Статья поступила: 21.02.2013 г.
- УДК 537.635:538.915:538.955

¹ Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

³ Казанский национальный исследовательский технологический университет

⁴ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Методом ЭПР и мессбауэровской спектроскопии изучен новый жидкокристаллический комплекс железа(III) с основанием Шиффа — 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-оксисалицилиден-2-аминопиридином с противоионом Показано, что ионы Fe(III) существуют только в высокоспиновом (BC, S = 5/2) состоянии. Обнаружено, что под действием температуры система демонстрирует ступенчатое поведение произведения интегральной интенсивности линий ЭПР (I) на температуру (которое пропорционально χT, где χ — магнитная восприимчивость) с точкой перегиба ~ 80 К. Выше 80 К детектируется новый спектр ЭПР, обязанный возбужденному S = 2 состоянию и образованию димерных молекул (через кислородные мостики) с сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием J₁ = 162,1 см⁻¹. Ниже 80 К комплексы железа(III) организованы в одномерные цепочки, где величина обмена J₂ = 2,1 см⁻¹. При 80 К в системе происходит структурный фазовый переход — переход от одномерной цепочечной организации BC

центров Fe(III) к димерным молекулам. На основании квантово-химических расчетов предложена модель биядерного комплекса железа(III).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, магнитные свойства, спин-кроссовер, мессбауэровская спектроскопия, комплексы Fe(III), основания Шиффа, DFT

5

Цветков Ю.Д.

Нитроксильные радикалы в спектроскопии импульсного двойного электрон-электронного резонанса (PELDOR)

ЖСХ, т. 54, №7, 2013, стр. S46 – S75

- Статья поступила: 23.02.2013 г.
- УДК 541.1:541.6.67

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

В обзоре рассмотрены основные положения теории PELDOR. Показано как из анализа кинетики спада сигнала PELDOR возможно найти такие параметры спиновой системы, как пространственное распределение, число спинов в агрегатах и комплексах, обменный интеграл, разделить для дальнейшего анализа межмолекулярный и внутримолекулярные вклады в дипольное взаимодействие. Приведены примеры приложений метода для исследования пространственного распределения нитроксильных радикалов, влияния заряда дипольно взаимодействующих нитроксидов на их пространственное распределение, представлены результаты определения расстояний и спектра расстояний для нитроксильных би-, три- и тетрадикалов. Дан анализ работ по нитроксильным радикалам.

2012 год: 8 обзоров

1

Платонова Н.В.¹, Котельникова Е.Н.², Филатов С.К.², Пучковская Г.А.³, Гнатюк И.И.³, Баран Я.⁴, Дрозд М.⁴

Полиморфные превращения и термические деформации моноклинных n-парафинов C₃₀H₆₂ и C₃₂H₆₆

ЖСХ, т. 53, № 5, 2012, стр. 991 – 1005

- Статья поступила: 12.07.2011 г.
- С доработки: 20.03.2012 г.
- УДК 548.3:539.194:547.21

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

² Санкт-Петербургский университет, кафедра кристаллографии

³ Институт физики НАН Украины, Киев

⁴ Институт низких температур и исследований структуры ПАН, Вроцлав, Польша

Изучены термические деформации и полиморфные превращения четных длинноцепочечных моноклинных нормальных парафинов C₃₀H₆₂ и C₃₂H₆₆ (гомологическая чистота 97—99 %). Термические деформации и температурные пределы существования кристаллических (1Mcryst и Mcryst), низкотемпературных ротационно-кристаллических триклинной (Tcrot.1), моноклинной (Mrot.1) и ромбической Orrot.1 и высокотемпературной ротационно-кристаллической гексагональной (Hrot.2) фаз этих n-парафинов оценивали по характеру изменения их дифракционных картин и параметрам элементарной ячейки (терморентгенография). Определяли молекулярную структуру и конформационный состав этих n-парафинов в различных фазовых состояниях (ИК спектроскопия). Для определения температуры фазовых переходов применяли также дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Данные всех трех методов находятся в хорошем согласии друг с другом.

Ключевые слова: моноклинные четные длинноцепочечные n-парафины, фазовые превращения, кристаллическое и ротационно-кристаллические состояния, терморентгенография, ИК спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

2

Комаров П.В.^{1,2}, Михайлов И.В.¹, Алексеев В.Г.¹, Хижняк С.Д.¹, Пахомов П.М.¹

Процессы самоорганизации и гелеобразования в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра

ЖСХ, т. 53, № 5, 2012, стр. 1006 – 1023

- Статья поступила: 12.07.2011 г.
- УДК 544.777:544.137

¹ Тверской государственный университет, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование процессов самоорганизации и гелеобразования в водном растворе L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР). Описан способ получения гидрогеля на основе ЦСР. Его характерной особенностью является формирование пространственной сетки геля при низком содержании дисперсной фазы (~0,01 %) и тиксотропное поведение. Экспериментальное изучение этой системы позволило сформулировать феноменологическую модель гелеобразования.

Ключевые слова: физический гель, цистеин-серебряный раствор, самосборка, гелеобразование, компьютерное моделирование.

3

Ur Rashid H., Yu K., Zhou J.

Lanthanide(III) chelates as MRI contrast agents: A brief description

ЖСХ, т. 53, № 6, 2012, стр. 1181 – 1206

- Received: March, 21, 2011
- Revised: January, 26, 2012
- UDC 541.6:541.49:546.662

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, P. R. China

Magnetic resonance imaging (MRI) has become a prominent imaging technique in medicine. Gadolinium-based contrast agents are extensively used to enhance the contrast between normal and diseased tissues through MRI scans. The article illustrates the paramount significance of such contrast agents in MRI applications. Clinically approved contrast agents as well as those in trial period are discussed. Important parameters, i.e. hydration number, rotational correlation time, and mean residence lifetime, influencing the relaxivity (sensitivity) of such agents are described in detail. Various approaches towards relaxivity enhancement are discussed with appropriate examples from the recent literature. A decrease in the Gd-water proton distance results in significant relaxivity enhancement. A comprehensive classification and explanation of Gd³⁺-based contrast agents are presented. Each class is explained with suitable examples. The stability of contrast agents is dependent on their chemical structure. Future contrast agents need to be tissue specific of high relaxivity, low toxicity, and lower administered dose for in vivo use.

Keywords: magnetic resonance imaging (MRI), gadolinium, relaxivity, nuclear relaxation, mean residence life time, contrast agents, hydration number, nephrogenic systemic fibrosis (NSF)

4

Мороз Э.М.

Рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности. Структура нанофазных носителей и нанесенных катализаторов

ЖСХ, т. 53, № 7, 2012, стр. S66 – S89

- Статья поступила: 02.02.2012 г.

- УДК 548.734:544.478.01:548.736.372.4

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов требует разработки методик, учитывающих специфику рассеяния рентгеновских лучей на объектах малого размера. Представляются данные по разработке рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП) или метода парных функций распределения (PDF-analysis), основанного на интегральном анализе рассеяния рентгеновских лучей. Метод дает информацию о межатомных расстояниях и координационных числах и, прежде всего, применяется для обнаружения и оценки размеров нанообразований (фаз) менее 3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе по межплоскостным расстояниям. Являясь чувствительным к изменениям локальной структуры в области протяженностью 1—3 элементарных ячеек, метод РРЭП успешно применяется для установления дефектов атомной структуры в нанобъектах. Приведены примеры использования метода для исследования структуры наноразмерных носителей и нанесенных катализаторов.

Ключевые слова: рентгенографические методы, структура наноматериалов, структура катализаторов

5

Плясова Л.М.¹, Кардаш Т.Ю.^{1,2}

Высокотемпературная дифрактометрия in situ. Применение к исследованию гетерогенных катализаторов

ЖСХ, т. 53, № 7, 2012, стр. S90 – S112

- Статья поступила: 21.03.2012 г.
- УДК 548.73:548.733.3:544.478.01

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет*

При характеристике фазового состава и структуры катализаторов исследователи сталкиваются с проблемой обратимого воздействия на них температуры и газовой среды в условиях приготовления, активации или работы. В связи с этим особое значение приобретают методы их исследования в адекватных условиях — методы высокотемпературной рентгенографии in situ. Рассмотрены теоретические основы и экспериментальные возможности методов высокотемпературной рентгенографии. Приведены примеры эффективного их использования для исследования структурных особенностей оксидных катализаторов в условиях, приближенных к реальным.

Ключевые слова: высокотемпературная рентгенография in situ, терморентгенография, оксидные катализаторы, фазовый состав, структура в модельных условиях приготовления, активации, функционирования

6

Черепанова С.В.^{1,2}

Рассеяние рентгеновских лучей на одномерно разупорядоченных структурах

ЖСХ, т.53, № 7, 2012, стр. S113 – S136

- Статья поступила: 21.03.2012 г.
- УДК 548.73:539.26:544.77.022

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет*

В обзоре показаны различные подходы и методы для анализа рентгеновских дифракционных картин кристаллов, разупорядоченных в одном направлении; обсуждаются возможности, ограничения и области применения каждого метода. Также автор приводит примеры моделирования дифракционных картин для кристаллов, имеющих эффекты на экспериментальных рентгенограммах, связанные с 1D разупорядочением. Рассмотрены несколько структурных типов и различные виды одномерного беспорядка.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, 1D разупорядоченные структуры, дефекты упаковки, турбостратное разупорядочение, доменная структура, моделирование

7

Шмаков А.Н.

Прецизионные рентгенодифракционные исследования поликристаллических материалов на синхротронном излучении

ЖСХ, т. 53, № 7, 2012, стр. S137 – S154

- Статья поступила: 21.03.2012 г.
- УДК 621.386:539.26:548.73

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Обзор посвящен методам применения синхротронного излучения (СИ) для исследования структуры поликристаллических материалов. Основное внимание уделяется аппаратуре и методикам получения прецизионной структурной информации — порошковой дифрактометрии высокого углового разрешения и использованию эффекта аномального рассеяния в структурных исследованиях. Представлены различные схемы регистрации рентгенограмм с высоким разрешением, даны описания дифрактометров, работающих в ведущих синхротронных центрах мира, приведены примеры конкретных исследований.

Ключевые слова: синхротронное излучение, порошковая дифрактометрия, аномальное рассеяние

8

Цыбуля С.В.^{1,2}, Яценко Д.А.^{1,2}

Рентгеноструктурный анализ ультрадисперсных систем: формула Дебая

ЖСХ, т. 53, № 7, 2012, стр. S155 – S171

- Статья поступила: 21.03.2012 г.
- УДК 548.73:539.26:544.77.022

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*

В обзоре обсуждаются проблемы рентгеноструктурных исследований ультрадисперсных систем с размерами частиц до 5 нм. Представлен метод моделирования рентгеновских дифракционных картин (Debye Function Analysis—DFA), техника которого основана на расчетах по формуле Дебая в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Метод DFA позволяет получить информацию об атомной структуре, форме и размере наночастиц, проверить гипотезы о наличии деформаций, дефектов упаковки и других особенностях строения ультрадисперсных и наноструктурированных систем. Метод применим для моделирования дифракционных картин объектов с произвольной (не обязательно кристаллической) структурой. Приводятся примеры использования метода для исследования структуры широкого круга объектов.

Ключевые слова: рентгенография, структурные исследования, моделирование, нанопорошки, формула Дебая, DFA

2011 год: 3 обзора

1

Печенюк С.И., Домонов Д.П.

Свойства двойных комплексных соединений

ЖСХ, т. 52, № 2, 2011, 419 – 435

УДК 541.49:[546.7+546.9]

Рассмотрено современное состояние исследований двойных комплексных соединений $[M_1La]_x \times [M_2Ab]_y$, (M_1 и M_2 — центральные ионы, L и A — лиганды), а именно: синтез, состав, структуры, магнитные свойства и термическое разложение.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, синтез, структура, магнитные свойства, термическое разложение

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/290/#art6635>

2

Бацанов С.С.

Размерный эффект в строении и свойствах конденсированных веществ

ЖСХ, т. 52, № 3, 2011, 618 – 630

УДК 539.2.13

Параметры кристаллических структур (координационные числа, межатомные расстояния, объемы элементарных ячеек), характеристики фазовых превращений и физические свойства макрообразцов могут зависеть от размеров кристаллических зерен. Особое значение имеет размерный эффект в электрофизических свойствах кристаллов, включая влияние дисперсных порошков на свойства контактирующих с ними полярных жидкостей.

Ключевые слова: нанофазы, структура, межатомные расстояния, модуль упругости, фазовые переходы, температура плавления

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/291/#art6787>

3

Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.

Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2

ЖСХ, т. 52, № 4, 2011, 806 – 822

УДК 541.16

Слоистые тройные карбиды и нитриды d- и p-элементов проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Это определяет их высокий технологический потенциал для использования в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий, материалов для датчиков, электрических контактов, а также привлекает внимание к детальному исследованию природы их свойств. Наряду со значительными достижениями в области синтеза, изучения функциональных характеристик и решения проблем материаловедения большие успехи в описании и прогнозе фундаментальных физико-химических свойств в последние годы достигнуты с использованием первопринципных (ab initio) методов. На примере силикокарбида титана Ti_3SiC_2 — прототипа семейства MAX фаз — рассмотрены возможности современных ab initio методов для анализа и прогноза структурных, когезионных, механических свойств, эффектов нестехиометрии и допирования, описания электронных характеристик и особенностей химической связи в наноламинатах.

Ключевые слова: электронная структура, квантово-химическое моделирование, тройные слоистые соединения $Mn+1AX_n$, силикокарбид титана

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/292/#art7102>

2010 год: 4 обзора

1

Кудрявцев А.Б., Линерт В.

Спиновый переход — необычное химическое равновесие

ЖСХ, т. 51, № 2, 2010, 350 – 378

УДК 531.19:544.34

Рассматриваются природа и теоретические модели явления спинового перехода (СП) — равновесия между высокоспиновыми и низкоспиновыми формами комплексов переходных металлов, которое находит применение в отображающих и переключающих устройствах. В твердом теле СП сопровождается рядом эффектов, свидетельствующих о фазовых переходах. Для объяснения и количественного описания этого явления выдвинут ряд теоретических моделей, критический анализ которых дается в настоящей статье. Основное внимание уделено модели псевдоизинговского гамильтониана и молекулярно-статистической модели, которые обеспечивают адекватное описание большинства экспериментальных кривых. Даваемые этими моделями описания сходны, но не всегда идентичны и основаны на принципиально различных подходах к учету явления упорядочения, которое обуславливает двухступенчатый характер переходов. Модель псевдоизинговского гамильтониана подходит к описанию СП с точки зрения свойств подрешеток, тогда как молекулярно-статистическая модель рассматривает это явление с молекулярной точки зрения, обеспечивая понимание молекулярной природы кооперативных эффектов, что важно для создания теоретических основ направленного синтеза перспективных спин-переходных соединений.

Ключевые слова: спиновый переход, теоретические модели

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/282/#art8402>

2

Стабников П.А., Жаркова Г.И., Комиссарова Л.А., Смоленцев А.И., Борисов С.В.

Упаковка хиральных молекул трис-ацетилацетонатов металлов

ЖСХ, т. 51, № 3, 2010, 575 – 586

УДК 541.632:548.734

В КБСД (Cambridge Structural Database) проведены поиск и систематизация упаковок трис-ацетилацетонатов металлов $M(aa)_3$ (около 70 структур за последние 50 лет). Во всех структурах обнаружены плоскости с гексагональным окружением молекул. С учетом хиральности молекул выявлено три типа ближайшего гексагонального окружения в таких плоскостях. Различное наложение этих плоскостей дает пять типов упаковки трис-ацетилацетонатов металлов: a, b, g, d и h. Синтезированы спектрально-чистые комплексы $Al(aa)_3$, $Cr(aa)_3$, $Mn(aa)_3$ и $Fe(aa)_3$ и изучены их твердые растворы. Установлено влияние примесей на кристаллизацию. Обозначена температурная область 210—100 К, в которой ранее нами был установлен термохромизм b-дикетонатов металлов. В этой же области ранее было обнаружено изменение симметрии для $Al(aa)_3$ и $Mn(aa)_3$. Найдено, что для $Cr(aa)_3$ в этой области температуры изменения симметрии нет. Экспериментально установлены соотношения компонентов в твердых растворах, при которых фиксируется низкотемпературное изменение симметрии комплексов. Обсуждена взаимосвязь термохромизма и изменения симметрии.

Ключевые слова: хиральные молекулы, трис-ацетилацетонаты металлов, низкотемпературный термохромизм и фазовые превращения

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/283/#art8571>

3

Алексеев А.В., Громилов С.А.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов, представленных в микроколичествах

ЖСХ, т. 51, № 4, 2010, 772 – 784

УДК 548.734:548.735.4:548.735.6

С помощью эталонных поликристаллических образцов $\alpha-Al_2O_3$ (керамика NIST SRM-1976) и MoO_3 рассмотрены наиболее значимые геометрические и физические факторы, влияющие на точность рентгенографических данных, полученных на дифрактометре, оснащенный плоским двухкоординатным детектором (схема Дебая—Шеррера). Предложена общая стратегия съемки поликристаллических образцов, представленных в количествах 20—30 мкг. На

примере SRM-1976 показано, что при корректной обработке двумерных дифракционных картин и введении определенных поправок углы 2θ могут быть измерены с точностью не хуже $\pm 0,01^\circ$. Показано, что даже при сильной склонности частиц к преимущественной ориентации относительные интенсивности дифракционных отражений могут быть получены с точностью не хуже $\pm 10\%$.

Ключевые слова: метод Дебая – Шеррера, CCD-детектор, эталон, точность, параметры элементарной ячейки, преимущественная ориентация
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/284/#art8748>

4

Черновьянц М.С., Долинкин А.О.

Гетероароматические тиоамиды: структура и устойчивость комплексов переноса заряда с иодом, антитиреоидная активность

ЖСХ, т. 51, № 6, 2010, 1211 – 1224

УДК 547.783.9:789.2:825:544.228:546.152:541.69

В обзоре обобщены структурные исследования продуктов взаимодействия препаратов антитиреоидного действия (гетероароматических тиоамидов) с иодом. Рассмотрены $n-s^*$ -аддукты производных имидазола, тиазола, оксазола, пиридина, урацила с молекулярным иодом, иодониевые соли, а также дисульфиды, образованные в результате окисления тионов в иодкоординирующих растворителях. Показано (в основном по данным рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии), что структурные параметры молекулярных комплексов иода высокочувствительны к изменению типа гетероатома и заместителям в гетерокольце. Проанализировано влияние структуры гетероароматических тиоамидов на механизм их антитиреоидной активности.

Ключевые слова: гетероароматические тиоамиды, комплексы переноса заряда с иодом, иодониевые соли, дисульфиды моно(ди)-катионов, структура, устойчивость, спектроскопические исследования, антитиреоидные препараты
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/286/#art9138>.

2009 год: 6 обзоров

1

Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В.

Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта (е-капролактама) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием

ЖСХ, т. 50, № 1, 2009, 144 – 155

УДК 54-386:[546.654.656.661.662.663.668:546.763]:547-318

Соединения составов $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$ ($Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}$, $L = e-C_6H_{11}NO$) получены из водных растворов, содержащих $LnCl_3$, $K_3[Cr(NCS)_6]$ и е-капролактама при pH 4—6. Все соединения обладают термохромными свойствами и обратимо изменяют окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при нагревании на воздухе в интервале температур 473—483 К. Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Монокристалл $[EuL_8][Cr(NCS)_6]$ претерпевает обратимый фазовый переход в интервале $T = 240—250$ К, сопровождающийся обратимым двойникованием.

Ключевые слова: лантан, празеодим, европий, гадолиний, тербий, е-капролактама, кристаллическая структура, фазовый переход, двойникование, термохромизм
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/273/#art9599>

2

Ивановский А.Л.

Новые сверхпроводники на основе тройных арсенидов (Ca,Sr,Ba)Fe₂As₂: синтез, свойства и моделирование

ЖСХ, т. 50, № 3, 2009, 560 – 572

УДК 541.16

Открытие в 2008 г. сверхпроводящего перехода ($T_c \sim 38$ К) для допированного калием арсенида BaFe₂As₂ стимулировало работы в области синтеза, исследований структурных, электромагнитных свойств и моделирования этого и родственных материалов. Представлен краткий обзор текущего состояния исследований новых сверхпроводящих арсенидов в указанных направлениях.

Ключевые слова: тройные арсениды, сверхпроводимость, синтез, структура, свойства, моделирование

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/275/#art9945>

3

Зенкевич И.Г.

Хромато-масс-спектрометрическая идентификация соединений с разветвленным углеродным скелетом. Критерии выявления трет-бутильных групп в структуре молекул

ЖСХ, т. 50, № 5, 2009, 931 – 945

УДК 54.061:54.022:543.544.45:543.51

Возможности предложенного ранее алгоритма совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных распространены на соединения с разветвленным углеродным скелетом, в частности, углеводороды, имеющие в составе молекул трет-бутильные группы

4

Миминошвили Э.Б.

Гидразидокомплексы металлов

ЖСХ, т. 50, № 7, 2009, S174 – S181

УДК 541.49:548.0

Дан анализ результатов исследований, сделанных под руководством А.Е. Швелашвили и продолжающихся после его кончины. Рассмотрены координационные соединения, содержащие как моно-, так и дигидразиды карбоновых кислот (ДГ).

Ключевые слова: комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, гидразиды карбоновых кислот, моногидразид бензойной кислоты, моногидразид м-гидроксibenзойной кислоты, дигидразид малоновой кислоты, дигидразид янтарной кислоты, дигидразид глутаровой кислоты

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/279/#art10678>

5

Багрянская И.Ю.

Супрамолекулярная архитектура кристаллов азахалькогенидов с ароматическими заместителями

ЖСХ, т. 50, № 7, 2009, S182 – S195

УДК 548.737

Впервые проанализированы и систематизированы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах разнообразных азахалькогенидов с ароматическими заместителями, в том числе полифторированными. Проведен топологический анализ кристаллических упаковок, идентифицированы основные супрамолекулярные мотивы.

Ключевые слова: азахалькогенены, полигетероатомные соединения, межмолекулярные взаимодействия, кристаллические упаковки, супрамолекулярные мотивы
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/279/#art10686>

6

Блатов В.А.

Методы топологического анализа атомных сеток

ЖСХ, т. 50, №7, 2009, S166 – S173

УДК 548.31

Дан краткий обзор современного уровня развития новых кристаллохимических методов, связанных с топологическим анализом атомных сеток. Рассмотрены терминология, используемая при описании атомных сеток, основные методы их классификации, специальные вопросы, такие как изучение взаимопроникающих сеток и тайлингов. Отмечено, что важнейшей задачей современной кристаллохимии является поиск закономерностей, которые управляют глобальными свойствами структуры (как геометрическими, так и топологическими), такими как топология атомной сетки, типы атомных и молекулярных упаковок, размер и архитектура пустот и каналов.

Ключевые слова: топология, топологический анализ атомных сеток, типы атомных упаковок, типы молекулярных упаковок, размеры пустот, размеры каналов, архитектура пустот, архитектура каналов

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/279/#art10671>

2008 год: 4 обзора

1

Шпак А.П., Засуха В.А., Трачевский В.В., Урубкова Е.В.

Электронная структура и физико-химические свойства кластеров s-элементов

ЖСХ, т. 49, № 1, 2008, 138 – 159

УДК 536.669

Методами теоретико-группового анализа точечных и перестановочных (циклических) групп и молекулярных орбиталей получены в аналитическом виде электронная структура и физико-химические свойства кластеров Mn (2, 3, 4, 5) s-элементов.

2

Шеин И.Р., Ивановский А.Л.

Соединения тория с неметаллами: электронное строение, химическая связь, физико-химические свойства

ЖСХ, т. 49, № 2, 2008, 360 – 382

УДК 541.16

Представлен обзор текущего состояния исследований в рамках современных неэмпирических методов вычислительной зонной теории электронной структуры, природы химической связи и ряда физико-химических свойств бинарных Th—X (X = H, B, C, N, O, P, S, As, Se, Sb) и тройных (карбонитриды, тораты и силикаты) соединений тория. Обсуждаются возможности неэмпирических зонных методов для описания структурных состояний, фазовой стабильности, упругих характеристик, рентгеновских эмиссионных, абсорбционных и фотоэлектронных спектров торийсодержащих систем.

Ключевые слова: двойные, тройные торийсодержащие фазы, электронное строение, химическая связь, компьютерное материаловедение

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/266/#art11035>

3

Зоркий П.М., Ланшина Л.В., Богдан Т.В.

Компьютерное моделирование и дифракционные исследования структуры жидкого бензола

ЖСХ, т. 49, № 3, 2008, 541 – 566

УДК 54-14

Проведен критический анализ результатов дифракционных исследований и компьютерного моделирования строения жидкого бензола. Показано, что до последнего времени изучение структуры в основном сводилось к изучению особенностей ближайшего окружения молекул, но и эти сведения не являются надежными и окончательными. Рассмотрены современные подходы к более глубокому изучению жидкостей, предложена модель строения жидкого бензола.

Ключевые слова: жидкий бензол, структура, моделирование, молекулярная динамика, рентгенография, нейтронография

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/267/#art11120>

4

Okulik N.B., Jubert A.H., Castro E.A.

Theoretical Studies on the Structure and Spectroscopic Properties of Pseudohalides

ЖСХ, т. 49, № 5, 2008, 956 – 970

УДК 544.15;544.18;543.42

Pseudohalogen-containing compounds have attracted significant interest among nonmetal chemists and theorists.

2007 год: нет обзоров

2006 год: 2 обзора

1

Головнев И.Ф., Басова Т.В., Кольцов Е.К., Игуменов И.К.

Применение метода молекулярной динамики для исследования процессов роста молекулярных пленок

ЖСХ, т. 47, № 3, 2006, 546 – 561

УДК 541.183

В данном обзоре сделана попытка проанализировать экспериментальные проблемы, возникающие в процессе роста ориентированных молекулярных пленок, на примере получения пленок монофталоцианинов металлов, а также продемонстрировать возможности теоретического моделирования этих процессов методом молекулярной динамики для решения экспериментальных проблем. Приводятся примеры теоретического моделирования процессов адсорбции и особенностей формирования молекулярного монослоя на примере пленок фталоцианина меди.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, молекулярные пленки, фталоцианины

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/251/#art12990>

2

Федотов М.А., Максимовская Р.И.

Структурные аспекты ЯМР в химии полиоксометаллатов V, Mo, W

ЖСХ, т. 47, № 5, 2006, 961 – 984

УДК 543.422.25:546.(881.5+776+786)

В обзоре обобщены результаты исследований строения полиоксоанионов (ПА) ванадия, молибдена, вольфрама методом ЯМР ^{17}O , ^{51}V , ^{95}Mo , ^{183}W и ядер гетероатомов. возможности ЯМР обсуждены для определения строения ПА. Приведены данные ЯМР ПА различного строения и состава.

Ключевые слова: полиоксометаллаты V, Mo, W, структура, ЯМР, ^{17}O , ^{51}V , ^{95}Mo , ^{183}W
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/253/#art13226>

2005 год: 1 обзор

1

Ильинчик Е.А., Волков В.В., Мазалов Л.Н.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений бора

ЖСХ, т. 46, № 3, 2005, 535 – 546

УДК 546.271:543.422.8

Представлены результаты рентгеноэлектронного исследования соединений бора (преимущественно гидриды бора и их производные), всего 49 соединений. Выполнен анализ полученных результатов в плане формирования представительного набора данных РЭС для элемента бора.

Ключевые слова: рентгеноэлектронная спектроскопия, гидриды бора
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/243/#art13624>

2004 год: 3 обзора

1

Кулик Л.В., Дзюба С.А.

Изучение структуры и динамики молекул в электронном спиновом эхо: новые подходы, основанные на спонтанных флюктуациях магнитных взаимодействий

ЖСХ, т. 45, № 2, 2004, 314 – 330

УДК 538.364

Модуляционные явления в спаде сигнала электронного спинового эха давно используются для изучения структуры свободных радикалов и их окружения. Эти явления основаны на когерентных динамических эффектах, возникающих при возбуждении СВЧ импульсами одновременно двух и более переходов в спектре ЭПР. Недавно был обнаружен новый источник модуляции стимулированного ЭСЭ, обусловленный спонтанным изменением магнитных параметров радикалов в ходе действия импульсной последовательности. Для монарадикалов механизм таких изменений являются внутримолекулярные движения. Для радикальных пар возникает дополнительно продольная релаксация спинов-партнеров или превращения парамагнитных партнеров в ходе химических реакций. Рассмотрены перспективы использования этого явления для исследования структуры радикалов и радикальных пар в твердых телах, их подвижности и химических превращений.

Ключевые слова: модуляция электронного спинового эха, спиновая релаксация, внутримолекулярные движения, структура молекул, нанометровый диапазон расстояний, возбужденные триплетные состояния
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/234/#art14321>

2

Волков В.В., Икорский В.Н.

Магнетохимия структур производных гидридов бора. Эмпирические аспекты

ЖСХ, т. 45, № 4, 2004, 729 – 740

УДК 528.113:546.271:547.1e127

Обсуждено содержание обзорных и монографических публикаций по проблематике магнетохимии соединений бора. Рассмотрены отличительные структурные особенности производных боранов, необходимые для магнетохимических расчетов диамагнетизма. На основании экспериментальных измерений диамагнитной восприимчивости кластерных дельтаэдрических клозо-анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ выведены атомные инкременты диамагнетизма атомов В (χ_B) с координационным числом 5 и 6. Предложена схема расчета молекулярной диамагнитной восприимчивости производных боранов χ_M с использованием определенных атомных инкрементов χ_B . Измерены и рассчитаны χ_M рядов производных боранов типа $B_nH_n^{2-}$ и $B_{10}H_{12}L_2$ (L — основания Льюиса), кобальт(III)-производных ортокарборана(12) типа $[(B_9C_2H_{11})_2Co_n(B_8C_2H_{10})_{n-1}]^{n-}$. Для кластерных фрагментов $[B_{10}H_{12}]$, лигандов $(B_9C_2H_{11})^{2-}$ и $(B_8C_2H_{10})^{4-}$ выведены инкременты диамагнетизма, которые могут быть использованы для расчета χ_M новых соединений. Рассчитанные по этой схеме результаты для χ_M совпадают с экспериментальными с точностью 2—6 %.

Ключевые слова: производные гидридов бора, магнетохимия, диамагнетизм, инкременты диамагнетизма, диамагнетизм кластеров

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/236/#art14499>

3

Громилов С.А., Байдина И.А.

Закономерности кристаллического строения β -дикетонатов Cu(II)

ЖСХ, т. 45, № 6, 2004, 1076 – 1127

УДК 548.737

В обзоре проведено обобщение известных кристаллоструктурных данных о строении 30 хелатных O...O-связанных β -дикетонатных комплексов Cu(II) с концевыми заместителями: CH₃, Ph, But и CF₃. Приведены основные геометрические характеристики — межатомные расстояния, валентные углы, а также особенности дополнительной координации центрального атома. Проанализированы изменения объема, приходящегося на одну формульную единицу, при замене концевых группировок. Выделены способы объединения комплексов в димеры, цепочки, стопки и слои.

Ключевые слова: медь, β -дикетонаты, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/238/#art14585>

2003 год: 3 обзора

1

Мазалов Л.Н.

Электронно-структурные факторы в экстракции II

ЖСХ, т. 44, № 2, 2003, 302 – 330

УДК 541.6

Жидкостная экстракция — один из широко применяемых в настоящее время методов разделения смесей и выделения в чистом виде индивидуальных химических соединений. Для описания процессов экстракции, механизма экстракции и типа образующихся экстрагируемых соединений необходимо выяснение их состава и строения. В настоящем обзоре представлены результаты исследования экстрагентов и продуктов экстракции методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES спектроскопия) и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: методы рентгеновской, рентгеноэлектронной, EXAFS и XANES спектроскопии, электронное строение, экстрагенты, константы экстракции, корреляционные зависимости экстракции, экстракционные комплексы

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/226/#art14850>

2

Шалаева Е.В., Кузнецов М.В.

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция. Возможности структурного анализа поверхности

ЖСХ, т. 44, № 3, 2003, 518 – 552

УДК 535.33

Проведено систематическое изложение современного состояния метода рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и его приложений в химии поверхности твердых тел. Даны основы метода и рассмотрен ряд подходов его описания: в приближении однократного рассеяния плоских и сферических волн, многократного рассеяния сферических волн, прямого рассеяния и рассеяния s-фотоэлектронов. Отмечена роль начального и конечных состояний фотоэлектронной волны, описаны варианты РФД со сканированием по углам и энергии, приведен математический аппарат фотоэлектронной голографии. Рассмотрены особенности использования фотоэлектронной дифракции при изучении поверхностей монокристаллов, эпитаксиальных слоев и адсорбционных систем металл—газ с локализацией адсорбата на поверхности и в приповерхностных слоях. Обсуждается накопленный экспериментальный материал, дается оценка теоретическим расчетам фотоэлектронной дифракции в приближениях однократного и многократного рассеяния, приводится библиография использования РФД для изучения различных поверхностей и адсорбционных систем.

Ключевые слова: фотоэлектронная дифракция, спектроскопия, поверхность, структура
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/227/#art14931>

3

Громилов С.А., Борисов С.В.

Использование псевдопериодичности для определения общего мотива структуры координационных соединений из рентгендифракционных данных поликристаллов

ЖСХ, т. 44, № 4, 2003, 724 – 742

УДК 548.736

В работе обобщен опыт анализа дифрактограмм поликристаллов ряда координационных соединений (~100) по методике выделения трансляционной подрешетки. Описаны наиболее часто встречающиеся случаи и предложена общая стратегия анализа. Рассмотрены условия для перехода от ромбоэдрической подрешетки к кубическим решеткам с разной центрировкой.

Ключевые слова: кристаллохимия, рентгеновская дифракция, поликристаллы
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/228/#art15022>

2002 год: 3 обзора

1

Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В., Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф.

Неклассические спиновые переходы

ЖСХ, т. 43, № 1, 2002, 163-179

УДК 548.737:541.49

Обнаружено семейство гетероспиновых цепочечно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами (L^R , где $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2L^R$, твердым фазам которых при понижении температуры присущи структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными эффектами, аналогичными по характеру спин-кроссоверу. Полимерные цепи с мотивом $^2\text{голова—голова}^2$ или $^2\text{голова—хвост}^2$ в $\text{Cu}(\text{hfac})_2L^R$ образуются в результате мостиковой координации L^R через иминный атом N пиразола и одного из атомов O нитронилнитроксильного фрагмента. Сохранение монокристаллами качества, необходимого для рентгеновского исследования, при понижении температуры, несмотря на

происходящий в них структурный фазовый переход, позволило изучить соединения при различных температурах и выявить важнейшие компоненты структурной динамики. Найдено, что наиболее существенные изменения в структуре соединений происходят в основном внутри координационных полиэдров, что и обуславливает возникновение явлений, аналогичных спин-кроссоверу. Принципиальная возможность такой перестройки обусловлена ян-теллеровской природой иона Cu(II), предопределяющей строение координационного узла в виде вытянутого октаэдра. Переход координированных атомов O нитроксильных групп из аксиального положения ($d_{\text{Cu-O}} \sim 2,2\text{--}2,4 \text{ \AA}$) в экваториальное ($d_{\text{Cu-O}} \sim 2,0 \text{ \AA}$) сопровождается сменой слабого ферромагнитного (или слабого антиферромагнитного) характера обменного взаимодействия в обменных кластерах Cu(II)—O•—N[<] на сильный антиферромагнитный, приводящей к компенсации спинов иона Cu(II) и нитроксильного фрагмента. Для возникновения термически индуцируемых спиновых переходов оказался незначимым мотив полимерной цепочки (²голова—голова² или ²голова—хвост²). Как в одном, так и в другом случае укорочение расстояния Cu—O в обменном кластере Cu(II)—O•—N[<] ведет к уменьшению эффективного магнитного момента комплекса в $\sqrt{2}$ раз, поскольку компенсация спинов происходит только в половине координационных узлов (Cu(hfac)₂L^{Pr}, Cu(hfac)₂L^{Me} и Cu₂(hfac)₄L^{Me}L^{Et}). Структурная перестройка, происходящая в Cu(hfac)₂L^{Et} при понижении температуры, необычна: она приводит к увеличению расстояний Cu—O в обменном кластере Cu(II)—O•—N[<], вызывающему резкую смену антиферромагнитного обмена на ферромагнитный. При понижении температуры для всех исследованных соединений зарегистрировано существенное (до 5—6%) уменьшение объема элементарной ячейки. Поскольку параметры элементарных ячеек для данных соединений велики, то большой оказалась и абсолютная величина уменьшения их объема (до 400 Å³). При этом наибольшее уменьшение линейных размеров ячейки наблюдалось для направлений, вдоль которых тянутся цепочки и вдоль которых наибольшим оказывается укорочение расстояний Cu...Cu. Самым трудным для сжатия или даже увеличивающимся при понижении температуры является направление, вдоль которого происходит увеличение расстояний Cu—O_{hfac}. Монокристаллы Cu(hfac)₂L^{Et} и Cu(hfac)₂L^{Pr} обладают высокой механической устойчивостью при повторении циклов охлаждения—нагревание.
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/217/#art15247>

2

Фёдоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артёмкина С.Б., Брылёв К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пек У.Х.

Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов

ЖСХ, т. 43, № 4, 2002, 721-736

УДК 548.736

В статье изложены результаты экспериментальных исследований в области дизайна неорганических координационных полимеров на основе тетраэдрических и октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов как строительных блоков. Обсуждены подходы к конструированию каркасных, слоистых и цепочечных структур, приведены типичные примеры структур различного типа. Намечены перспективы развития дальнейших исследований в данной области.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/220/#art15413>

3

Митькин В.Н., Асанов И.П., Мазалов Л.Н.

Изучение сверхстехиометрических фторграфитоподобных материалов методами РЭС и Оже-спектроскопии

ЖСХ, т. 43, № 5, 2002, 908 – 921

УДК 543.422.8

Методами РЭС и Оже-спектроскопии исследованы фторграфитоподобные технические фторуглеродные материалы (ФУМ) — поликарбонфториды типов ФС (фторсибунитов) и ФТ (фторированной сажи Т-900) сверхстехиометрического состава $CF_{1,25-1,33}$ и фторированные графиты состава $CF_{0,88-1,08}$. На основе анализа РЭС предложены модели строения поверхностных слоев нанофрагментов ФУМ и фторированных графитов. Основным элементом структуры исследованных ФУМ и фторграфитов являются гофрированные сетки углерода с реализацией CF- и CF_2 -групп нескольких типов. Внутри CF-сеток моделей структур ФУМ имеются «дыры», образующиеся при фторировании исходных углеродных материалов, заполненные чередующимися CF- и CF_2 -группами. Величины энергий связей внутренних уровней $C1s$ и $F1s$ и кинетические энергии F *KLL* Оже-спектров свидетельствуют о ковалентном характере связи всех типов атомов углерода с фтором. Установлены общие закономерности и особенности в корреляциях между объемной стехиометрией ФУМ и фторграфитов и атомными отношениями F/C в приповерхностных слоях этих материалов, рассчитанные по данным РЭС.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/221/#art15492>

2001 год: 5 обзоров

1

Иванова Т.И., Франк-Каменецкая О.В.

Применение вероятностно-статистической модели нерегулярных смешанослойных структур к описанию реального строения химически неоднородных монокристаллов

ЖСХ, т. 42, № 1, 2001, 151-172

УДК 548.736+548.737:548.313.4+548.32;538.945

Рассмотрены теоретические и экспериментальные основы моделирования нерегулярных смешанослойных структур химически негомогенных монокристаллов по рентгендифракционным данным и обобщены результаты исследования природных и синтетических монокристаллов, принадлежащих к различным структурным типам, полисоматическим сериям и изоморфным рядам. Выделены два общих типа структур и сформулированы критерии их диагностики по дифракционным картинам. Проанализирован круг объектов, к которым применим данный подход. На конкретных примерах показана перспективность применения вероятностно-статистической модели нерегулярных смешанослойных структур для количественного описания ламелярного изоморфизма, тонкой осцилляционной зональности, структур распада твердых растворов и неоднородного строения тонких органических пленок.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/209/#art15667>

2

Юматов В.Д., Ильинчик Е.А., Мазалов Л.Н., Волков О.В., Волков В.В.

Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия в исследованиях электронного строения производных гидридов бора

ЖСХ, т. 42, № 2, 2001, 338-356

УДК 537.531.535.3+539.194+543.422.8

Настоящая работа обобщает результаты исследования электронного строения ряда характерных представителей производных гидридов бора методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии с использованием квантовохимических расчетов. Дается пофрагментный анализ структуры молекулярных орбиталей. Для исследования природы химического взаимодействия в кластерных соединениях бора в качестве моделей рассматриваются простые молекулы, такие как NH_3 , BH_3 , BF_3 , а также их аддукты $NH_3 \times BH_3$ и $NH_3 \times BF_3$. Анализируется электронное строение соединений типа $B_{10}H_{12}L_2$ с основаниями Льюиса, $L = NH_3$, $(CH_3)_2S$, $(C_6H_5)_3P$. В основу рассмотрения таких комплексов положена

концепция о донорно-акцепторном взаимодействии между этими фрагментами. Показано, что в донорно-акцепторную связь вносят свой вклад наряду с вакантными орбиталями акцептора и его занятые орбитали. Обобщаются результаты исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии зарядового состояния атомов в соединениях. Уделено внимание рассмотрению электронного распределения в комплексных соединениях с переходными металлами типа $[(1,2-B_9C_2H_{11})_2M]^-$, $M = Fe^{III}, Co^{III}, Ni^{III}$ и Ni^{IV} , а также поликобальткарборановых анионов цепочечного типа $\{(3)-1,2-B_9C_2H_{11}\}_2Co_n[(3,6)-1,2-B_8C_2H_{10}]^{n-1}\}^{n-}$, $n = 2 - 7$.
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/210/#art15711>

3

Назарова С.З., Гусев А.И.

Магнитная восприимчивость как метод исследования ближнего порядка в сильно нестехиометрических карбидах

ЖСХ, т. 42, №3, 2001, 563-581

УДК 538.214:546.261

Обобщены результаты исследования магнитной восприимчивости в неупорядоченных и упорядоченных карбидах переходных металлов IV и V групп. Показано, что изменение восприимчивости карбидов при отклонении от стехиометрии связано с особенностями электронного спектра этих соединений. Обсуждено применение магнитной восприимчивости для определения структурных фазовых переходов беспорядок — порядок. Показано, что непосредственной причиной понижения восприимчивости нестехиометрических карбидов при упорядочении является изменение вклада орбитального парамагнетизма, обусловленное формированием ближнего порядка. На основе экспериментальных данных по восприимчивости оценены параметры ближнего и дальнего порядка в карбидах NbC_y , TaC_y , TiC_y и HfC_y .

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/211/#art15770>

4

Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Борисов С.В.

Кристаллохимия дихалькогенидов состава MX_2

ЖСХ, т. 42, № 4, 2001, 783-817

УДК 548.30

Проведен кристаллохимический анализ структур дихалькогенидов металлов (исключая РЗЭ) состава $X:M=2:1$. Показано разделение их на два типа в зависимости от формальной степени окисления металла. К первому, содержащему ковалентно связанные пары халькоген-элементов, относятся соединения типа $M(X_2)$ с металлами в степени окисления 2+; основными структурными типами являются кубический (пирит) и ромбический (марказит) FeS_2 . Ко второму типу относятся соединения состава MX_2 с металлами в формальной степени окисления 4+ и халькогенид-ионами X^{2-} . Основные структурные типы этой группы соединений CdI_2 , $CdCl_2$, MoS_2 . Проанализированы длины связей $M-X$, $X-X$ и $X...X$, показано, что высокая степень поляризуемости халькогенид-ионов отражается в сокращении расстояний $X...X$. Выявлены пределы изменения длин связей в ковалентно связанных парах $X-X$ 2,03—2,30; 2,35—2,55 и 2,70—2,83 Å и минимальные значения для межионных $X...X$ контактов 3,07; 3,10 и 3,20 Å ($X=S, Se, Te$ соответственно).

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/212/#art15818>

5

Черкашенко В.М., Назарова С.З., Гусев А.И., Ивановский А.Л.

Электронная структура, химическая связь и свойства двойных карбидов $MxMy'Cz$ в кристаллическом и молекулярном состояниях: исследования методами рентгеновской эмиссионной, электронной спектроскопии и квантовой химии

ЖСХ, т. 42, № 6, 2001, 1195-1221

УДК 641.16:546.261

Обобщены результаты исследований электронного строения, природы химической связи и свойств двойных карбидов *d*-металлов в кристаллическом и молекулярном состояниях. На основе анализа данных, полученных с привлечением методов рентгеновской эмиссионной, электронной спектроскопии и квантовой химии, обсуждаются закономерности изменения электронных свойств и межатомных взаимодействий для легированных по металлической подрешетке карбидов тугоплавких металлов и серии их взаимных твердых растворов: NbC—TaC, TiC—VC_{0,87}, TiC—NbC, NbC—MoC_{0,67} в широком диапазоне составов. Рассмотрены перспективы применения квантовохимических методов в моделировании и прогнозе структуры и свойств нового класса молекулярных кластеров — двойных металлокарбоэдренов M_{8-n}M_nC₁₂ и родственных металл-углеродных наночастиц «смешанного» состава.
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/214/#art15910>

2000 год: 5 обзоров

1

Иванова В.Н.

Металлофуллерены MnC₆₀ переходного ряда: получение, строение, свойства

ЖСХ, т.41, № 1, 2000, 164-181

УДК 541.49:541.6

Обобщены результаты исследований комплексообразования фуллерена C₆₀ с переходными металлами. Рассмотрены структурные предпосылки взаимодействия металл—фуллерен. Основное внимание уделено соединениям MnC₆₀, подробно рассмотрены методы их получения, строение и свойства. Обсуждена природа каталитической активности указанных соединений.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/201/#art14989>

2

Захаров И.И.

Квантовохимические модели и электронная структура активных центров гетерогенной полимеризации олефинов

ЖСХ, т.41, № 2, 2000, 391-404

УДК 539.192

Работа является кратким обзором квантовохимических исследований электронной структуры активных центров (АЦ) и механизма реакции роста и ограничения цепи при гетерогенной каталитической полимеризации олефинов. Предыдущий обзор* отражал основные достижения теоретических исследований на уровне полуэмпирических расчетов. За последние 20 лет наметился бурный прогресс неэмпирических расчетов во всех областях химии, в том числе и в гетерогенном катализе. Неэмпирические расчеты с учетом электронной корреляции позволяют рассчитывать энергии связи в химических соединениях с достаточной точностью, что дает возможность предсказывать энергии активации элементарных стадий химических (каталитических) реакций.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/202/#art15331>

3

Наумов Н.Г., Вировец А.В., Фёдоров В.Е.

Октаэдрические кластерные халькоцианиды рения(III): синтез, строение, дизайн твердого тела

ЖСХ, т.41, № 3, 2000, 609-638

УДК 548.736

В обзоре обобщены сведения о синтезе и строении нового класса неорганических соединений — солей халькоцианидных кластерных анионов рения $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Рассмотрены две основные группы таких соединений: соли с островной структурой и полимерные соединения. Проанализированы различные факторы, влияющие на тип структуры и размерность образующихся полимерных соединений: природа атома халькогена в кластерном анионе, предпочтительная координация катиона переходного металла и размер дополнительных катионов, компенсирующих заряд. На основании проведенных структурных исследований сформулированы кристаллохимические подходы к дизайну сложных солей на основе октаэдрических кластерных халькоцианидов рения.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/203/#art15501>

4

Онопко Д.Е., Рыскин А.И.

Химическая связь и структура метастабильных примесных центров в кристаллах полупроводников

ЖСХ, т.41, № 4, 2000, 813-839

УДК 548.0:535.37

Рассмотрены свойства метастабильных примесных центров в полупроводниковых кристаллах (III—V, II—VI, IV—VI, II—VII (CdF_2)). Основное внимание уделено изменению химической связи регулярного кристалла при внедрении легирующего атома и влиянию этой модификации на электронную структуру и строение примесного центра. Определены общие закономерности реконструкции метастабильных примесных центров при изменении их зарядового состояния.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/204/#art15597>

5

Зоркий П.М., Зоркая О.Н.

Особенности строения органических кристаллов с молекулами, расположенными на кристаллографических осях второго порядка. Структурный класс $C_2, Z = 2(2)$

ЖСХ, т.41, № 5, 2000, 1054-1067

УДК 548.31

Проведен сравнительный анализ 44 кристаллических структур, относящихся к редкому структурному классу $C_2, Z = 2(2)$, где молекулы располагаются на кристаллографических осях второго порядка. Показано, что особенностью подавляющего большинства этих структур (42 из 44) является наличие ярко выраженных цепей (или стержней), в которых молекулы 2 нанизаны 2 на ось 2 с образованием весьма эффективных (значительных по вкладу в энергию кристалла) межмолекулярных контактов. Цепи уложены в слои, причем реализуются два структурных подкласса: 1) слои с примитивной решеткой (12 структур), 2) слои с центрированной решеткой (30 структур). По шесть структур каждого подкласса подвергнуты детальному кристаллохимическому анализу. Обсуждаются особенности межмолекулярных взаимодействий (специфические межмолекулярные контакты), приводящие к образованию данного структурного класса и определяющие выбор подкласса.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/205/#art15921>

1999 год: 5 обзоров

1

Аврамов П.В., Овчинников С.Г.

Связь особенностей электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников с формой их рентгеновских и электронных спектров

ЖСХ, т.40, № 1, 1999, 131-183

УДК 537.531:539.26:539.184

В обзоре приведен детальный анализ литературы (161 ссылка), посвященной экспериментальному и теоретическому исследованию электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников. Особое внимание уделено модели внезапного возмущения, в рамках которой с единых позиций удалось описать и интерпретировать ряд рентгеновских и электронных экспериментов.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/193/#art11996>

2

Ильинчик Е.А., Волков В.В., Волков О.В.

Электронное строение дикарболлильных комплексов переходных металлов

ЖСХ, т.40, № 2, 1999, 358-368

УДК 546.271:543.422.8

Приведены результаты исследования электронного строения бис-дикарболлильных комплексов переходных металлов Fe, Co, Ni и Cu (всего 36 соединений) методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/194/#art12503>

3

Первухина Н.В., Романенко Г.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Пальчик Н.А.

Кристаллохимия ртути(I)- и ртути(II)-содержащих минералов

ЖСХ, т.40, № 3, 1999, 561-582

УДК 548.000

Рассмотрены кристаллические структуры шестнадцати ртути(I)- и ртути(II)-содержащих минералов, имеющих в своем составе $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -группы. Проанализированы длины связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ и углы HgHgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{S}$), проведен сравнительный кристаллохимический анализ окружения атомов Hg. Расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ изменяются в пределах 2,43—2,60 и 1,93—2,43 Å соответственно, а углы, характеризующие отклонение групп $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$ от линейности, лежат в пределах 146—177°. В большинстве случаев координационное окружение атомов ртути составляют атом металла гантели $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ и атом X, но в ряде соединений координационное число атомов ртути увеличивается за счет дополнительных атомов на расстояниях 2,5—3,5 Å. Довольно необычным является Hg_3 -треугольник в минералах терлингуаите и кузнецовите, в котором наблюдается увеличение длин связей $\text{Hg}-\text{Hg}$ до 2,64—2,70 Å. В обзор включены данные о структурах минералов, опубликованные до мая 1997 г.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/195/#art14217>

4

Кригер Ю.Г.

Структурная неустойчивость одномерных систем как основа физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники

ЖСХ, т.40, № 4, 1999, 734-767

УДК 681.3

В статье предлагается и анализируется возможность использования явления структурной неустойчивости в одномерных проводящих молекулярных системах в качестве физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники. Рассматриваются теоретические основы данного явления, с точки зрения молекулярной электроники анализируются условия и параметры, определяющие его характеристики. Приводятся данные об одномерных молекулярных структурах, представляющих интерес для построения электронных устройств. Рассматриваются особенности структурной неустойчивости и анализируются возможности статического и динамического управления проводимостью одномерных систем. Приводятся примеры молекулярных структур гипотетических электронных устройств. Обсуждаются возможности и перспективы данного подхода в развитии молекулярной электроники.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/196/#art14484>

5

Миронов Ю.В., Фёдоров В.Е.

Кластерные теллуросодержащие комплексы рения

ЖСХ, т.40, № 6, 1999, 1183-1202

УДК 546.719+546.24+546.141+548.736

Рассмотрены методы синтеза, строение и некоторые свойства тетраэдрических и октаэдрических теллуросодержащих кластерных комплексов рения. Обсуждены кристаллохимические закономерности, наблюдаемые в структурах соединений различного типа.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/198/#art14891>

1998 год: 3 обзора

1

Зоркий П.М., Зоркая О.Н.

Ординарная органическая кристаллохимия. Интерпретация наиболее вероятных гомомолекулярных структур

ЖСХ, т.39, № 1, 1998, 126-153

УДК 548.3

Перечислены и интерпретированы наиболее типичные способы расположения молекул в гомомолекулярных органических кристаллах, соответствующие наиболее распространенным структурным классам и подклассам. Суммарно эти характерные варианты строения охватывают около 70 % кристаллических веществ, состоящих из химически одинаковых молекул. Приведены примеры кристаллических структур, иллюстрирующие закономерности строения органических кристаллов; они представлены в виде наглядных изображений, которые составляют часть альбома "Строение органических кристаллов". Отмечена важная особенность строения ординарных молекулярных кристаллов: чаще всего в них сосуществуют молекулы, имеющие четыре или две различные ориентации (64 и 28 % соответственно). Кратко охарактеризованы основные понятия и подходы современной органической кристаллохимии."

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/185/#art5868>

2

Бабайлов С.П., Кригер Ю.Г.

ЯМР спектроскопические методы исследования молекулярной структуры парамагнитных комплексных соединений лантанидов в растворах и их использование для комплексов с краун-эфирами

ЖСХ, т.39, № 4, 1998, 714-730

УДК 541.49+546.65:53.083.2

Представлен обзор литературных данных о ЯМР спектроскопических методах исследования пространственной структуры и молекулярной динамики комплексов лантанидов с макроциклическими полиэфирами в растворах.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/188/#art6845>

3

Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н.

Определение потенциальных функций инверсии молекул по экспериментальным данным: современное состояние и проблемы

ЖСХ, т.39, № 5, 1998, 947-961

УДК 535.338.41+541.6

Рассмотрены различные приближения метода определения двумных потенциальных функций инверсии молекул по экспериментальным данным (геометрическим параметрам и энергиям инверсионных уровней). Возможности метода иллюстрируются на примере молекул карбонильных соединений в низших возбужденных электронных состояниях. Обсуждаются существующие проблемы.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/189/#art6904>

1997 год: 3 обзора

1

Габуда С.П., Козлова С.Г.

ЯМР и катион-катионные взаимодействия с участием неподеленных s²-электронных пар

ЖСХ, т.38, № 1, 1997, 173-195

УДК 541.6+541.67+546.164

Результаты спектроскопии ЯМР ²⁰³Tl, ²⁰⁷Pb, ¹²⁵Te и других ядер использованы для характеристики аномального влияния неподеленной электронной пары s² на межатомные взаимодействия в фторидах, оксидах и халькогенидах ряда элементов 13—18 групп Периодической системы элементов. Рассмотрены данные для кристаллов структурного типа TlSe и родственных соединений, для различных структурных модификаций кристаллов TlF, PbO, TeO₂, а также для жидкостей и жидких растворов (TiOC₂H₅)₄, (XeF₆)₄ и др.), ванадий-теллуридных и свинцово-силикатных стекол. Показано, что электронно-ядерные взаимодействия и структурные особенности соединений с неполновалентными катионами обусловлены влиянием возбужденных состояний ионов с электронной конфигурацией s².

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/177/#art3892>

2

Жуков В.П.

Возможности вычислительных методов в теории химической связи в твердом теле

ЖСХ, т.38, № 3, 1997, 554-583

УДК 541.19,541.57

Дан обзор основанных на теории Хюккеля, методе Хартри — Фока и методах теории функционала электронной плотности наиболее часто применяемых средств анализа пространственно-энергетических характеристик химической связи в твердом теле. Рассмотрены методы вычислений полной энергии и определяемых ею характеристик (энергии сцепления, энергии образования, парциальных давлений и т.д.), моментов плотностей состояний, заселенностей связей и парных потенциалов электронной плотности и функции локализации. Приведены примеры использования расчетов характеристик химической связи преимущественно из области квантовой химии тугоплавких и слоистых соединений.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/179/#art4228>

3

Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Зибарев А.В.

Молекулярная структура азахалькогенов с ароматическими заместителями

ЖСХ, т.38, № 5, 1997, 988-1009

УДК 548.737

В сравнении с родственными соединениями по данным РСА, ЯМР и квантово-химических расчетов рассмотрена молекулярная структура ациклических и циклических азахалькогенов с ароматическими заместителями.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/181/#art4909>

1

Галашев А.Е.

Стеклование и структурные различия металлического стекла, квазикристалла, фаз Франка — Каспера

ЖСХ, т.37, № 1, 1996, 138-158

УДК 541.66:541.161:541.251:539.213

Концепция икосаэдрического ближнего порядка распространяется на металлическое стекло, квазикристалл и фазы Франка — Каспера. Кластерная модель совместно с теорией локальных структурных флюктуации объясняет существование статической упругости стекла, отличающей его от жидкости. Упругий пик динамического структурного фактора указывает на возможность распространения в стекле поперечных мод. Дислокации и дисклинации в стекле в отличие от кристалла являются искусственно введенными дефектами и служат лишь для создания наглядных структурных моделей. Термодинамическая теория релаксации может быть использована лишь для ограниченных групп стеклообразующих соединений, а представление стеклования в форме фазового перехода II рода неправомерно для всех реальных стеклообразующих систем. Структура реальных квазикристаллов, как правило, не полностью передается мозаикой Пенроуза, даже после ее декорации. Это связано с дефектами упаковки, включениями других фаз, химическими неоднородностями. Квазикристаллы имеют специфические дефекты в икосаэдрически координированной сетке связей, отличающие их от фаз Франка — Каспера. Предлагаются критерии, позволяющие из всевозможных мозаик Пенроуза выделять физически реализуемые. Структурные искажения, переводящие дифракционные кольца квазикристаллических образцов в эллипсы, объяснимы уже в линейном приближении для поля напряжений, создаваемых фазоном. Термин "дальний порядок" неудачен даже в случае обычного кристалла. Для квазикристалла уместно понятие "ротационного порядка."

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/7031/#art8016>

2

Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В., Болдырева Е.В., Вировец А.В.

Кристаллохимический анализ структур щавелевой кислоты и ее солей типа $M_x(C_2O_4)_y \cdot nH_2O$ ($n=0-3$)

ЖСХ, т.37, № 3, 1996, 554-583

УДК 548.000

Проведен кристаллохимический анализ структур щавелевой кислоты и ее солей типа $M_x(C_2O_4)_y \cdot nH_2O$ ($n = 0 - 3$). Показана определяющая метрическая роль оксалат-ионов в организации упаковок по законам плотнейшей укладки в структурах кислоты, безводных и водных солей металла. В большинстве соединений центры масс оксалат-ионов размещаются в плоскостях с образованием тригонных петель со средними линейными и угловыми размерами 5–6 Å и 60° соответственно. Размеры и искажения сеток зависят от близости катионов и/или молекул воды к этим плоскостям. Для структур одного катиона показано влияние количества воды на изменение в расположении оксалат-ионов. Обсуждается связь полиморфизма с вариациями ориентаций и упаковок оксалат-ионов. Проведенный анализ дает основу для прогнозирования организации структур ионных или молекулярных соединений при условии псевдосферичной формы структурообразующих единиц.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/9395/#art10850>

3

Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Васильева И.Г., Борисов С.В.

Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов редкоземельных элементов LnX_{2-x} ($x = 0-0,25$)

ЖСХ, т.37, № 6, 1996, 1140-1170

УДК 548.30.12

Рассмотрены структуры дихалькогенидов редкоземельных элементов. Проанализированы симметрия, метрика элементарных ячеек, их связь со структурными прототипами $PbFCl$ и анти- Cu_2Sb , а также межатомные расстояния в слоях Ln^{3+} , X_{2-} и $(X_2)_{2-}$ с выделением факторов соразмерности. Обсуждается влияние разной степени полимеризации халькогенионов в слоях $(X_2)_{2-}$ и соразмерности последних со слоями Ln^{3+} и X_{2-} на особенности симметрии соединений, склонность к двойникованию и полиморфизму.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/15230/#art15449>

1995 год: 1 обзор

1

Дядин Ю.А., Бондарюк И.В., Аладко Е.Я.

Стехиометрия клатратов

ЖСХ, т.36, № 6, 1995, 1088-1141

УДК 548.562:541.123

Рассматриваются два аспекта стехиометрии клатратов — структурная стехиометрия и изменение состава, связанное с переменным заполнением полостей молекулами гостя в каркасе хозяина. Твердые растворы, обусловленные переменной занятостью полостей (исхорические растворы), классифицируются на два типа в зависимости от устойчивости полого клатратного каркаса хозяина: I тип — если полый каркас устойчив (степень заполнения изменяется от нуля), II тип — если полый каркас метастабилен (степень заполнения меняется от некоторой положительной величины). Особое внимание уделяется описанию обширного класса клатратных соединений постоянного состава, и это делается потому, что в настоящее время все клатраты относят к нестехиометрическим соединениям. Клатраты постоянного состава образуются, если полый каркас хозяина абсолютно неустойчив. Рассматриваются причины неустойчивости каркасов и вкратце описываются теоретические модели, созданные на основе имеющейся в настоящее время совокупности данных. Приведены примеры аллоксенических (замещение одного гостя другим) и аллокирических (замещение в хозяйской подсистеме) твердых клатратных растворов.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/16367/#art16522>

1994 год: 2 обзора

1

Урусов В.С.

Концепция орбитальных электроотрицательностей и ее место в энергетической кристаллохимии

ЖСХ, т.35, № 1, 1994, 111-127

УДК 548.01

Развитие концепции орбитальных электроотрицательностей рассматривается с 1934 г. Показано, что эта концепция получила достаточно глубокое квантово-химическое обоснование и нашла применение в таких областях химии и кристаллохимии, как теории льюисовских кислот и оснований, реакционной способности и т.п. Ее применение основано на принципе выравнивания электроотрицательностей, который включает не только внутриатомные эффекты, но и различные вклады межатомного взаимодействия. Она вошла в

качестве естественного звена в современные методы предсказания и моделирования структуры и свойств молекул и кристаллов.
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/16395/#art16565>

2

Первухина Н.В., Романенко Г.В., Подберезская Н.В.

Кристаллохимия разнолигандных координационных соединений со стабильными нитроксильными радикалами

ЖСХ, т.35, № 3, 1994, 103-132

УДК 548.3

Рассмотрены кристаллические структуры шестнадцати ртути(I)- и ртути(I, II)-содержащих минералов, имеющих в своем составе (Hg—Hg)²⁺-группы. Проанализированы длины связей Hg—Hg и Hg—X и углы HgHgX (X=Cl, Br, I, O, S), проведен сравнительный кристаллохимический анализ окружения атомов Hg. Расстояния Hg—Hg и Hg—X изменяются в пределах 2,43—2,60 и 1,93—2,43 Å соответственно, а углы, характеризующие отклонение групп X—Hg—Hg—X от линейности, лежат в пределах 146—177°. В большинстве случаев координационное окружение атомов ртути составляют атом металла гантели (Hg—Hg)²⁺ и атом X, но в ряде соединений координационное число атомов ртути увеличивается за счет дополнительных атомов на расстояниях 2,5—3,5 Å. Довольно необычным является Hg₃-треугольник в минералах терлингуаите и кузнецовите, в котором наблюдается увеличение длин связей Hg—Hg до 2,64—2,70 Å. В обзор включены данные о структурах минералов, опубликованные до мая 1997 г.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/16601/#art16850>

1993 год: 2 обзора

1

Вировец А.В., Подберезская Н.В.

Специфические невалентные взаимодействия в структурах кластеров на основе M₃X₇⁴⁺ и M₃X₄⁴⁺ (M = Mo, W, X = O, S, Se)

ЖСХ, т.34, № 2, 1993, 150-167

УДК 548.31

Рассмотрены специфические невалентные взаимодействия (СНВ) с участием атомов халькогена в структурах кластеров на основе (μ₃-X)(μ₂-X)₂M₃X₄⁴⁺ и (μ₃-X)(μ₂-X)₃M₃X₇⁴⁺ (M = Mo, W, X = O, S, Se). В структурах производных M₃X₇⁴⁺ образуются межионные контакты существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых или ионных радиусов между атомами X X₂-лигандов, занимающими аксиальное положение по отношению к плоскости M₃, и атомами N, халькогена или галогена противо-иона или одноименного иона. В структурах некоторых производных M₃X₄⁴⁺ наблюдается образование centrosymmetric димеров с участием (μ₂-X₂)-лигандов, в которых расстояния X...X также существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Указанные СНВ реализуются часто вопреки кулоновскому отталкиванию одноименно заряженных частиц. По имеющимся данным проведена классификация СНВ, показана их определяющая роль в формировании кристаллической структуры.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/24750/#art24775>

2

Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В.

Кристаллохимия координационных соединений с анионными лигандами на основе стабильных нитроксильных радикалов

ЖСХ, т.34, № 3, 1993, 119-150

УДК 548.3

В обзоре рассмотрены результаты рентгеноструктурного исследования координационных соединений металлов с лигандами анионного типа на основе стабильных нитроксильных радикалов. Проанализировано строение координационного узла и приведены стереохимические характеристики нитроксильной группы N — O. Кроме того, проведен анализ внутри- и межмолекулярных расстояний между парамагнитными центрами комплексов и изложены результаты поиска общих закономерностей упаковки молекул комплексов-бисхелатов в пространстве. В обзор включены работы, опубликованные до января 1992 г.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/24751/#art24802>

1992 год: 3 обзора

1

Близнюк Н.А., Борисов С.В.

Развитие методов геометрического анализа структур неорганических соединений

ЖСХ, т.33, № 2, 1992, 145-165

УДК 548.0

Рассматриваются основные этапы геометрического анализа неорганических соединений, заключающегося в разложении структуры на атомные плоскости с указанием закона их взаимного наложения. На примере соединений преимущественно с ненаправленным характером химической связи – ионных структур с плотнейшей упаковкой атомов, металлов и сплавов, соединений с тяжелыми и высоковалентными катионами – показано развитие этого метода, завершившегося разработкой методики, алгоритмов и программ для нахождения плотно заполненных атомных сеток – наиболее естественных кристаллохимических характеристик кристаллической структуры.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/25042/#art25100>

2

Заболотный В.А.

Современное состояние методов определения параметров элементарной ячейки по порошковым рентгеновским данным

ЖСХ, т.33, № 5, 1992, 116-136

УДК 539.26

Дан обзор известных к настоящему времени подходов в определении параметров элементарной ячейки по порошковым рентгеновским дифракционным данным.

Проанализированы их взаимосвязь, преимущества и недостатки.

Введение

1. Основные понятия и обозначения

2. Генерация ячеек. Основная система уравнений и способы ее решения

а) Применение линейных комбинаций Q

б) Поиск ячеек путем перебора индексов

в) Генерация путем варьирования параметров

г) Метод гомологии и подбор изоструктурного соединения

3. Способы сравнения рассчитанных ячеек

4. Некоторые возможности использования топологических характеристик порошкограммы

а) Связь объема ячейки с количеством рефлексов

б) Использование функции радиального распределения атомов для расчета приближенных значений параметров

в) Общая формула для расчета числа рефлексов

г) Об оценке исходных данных

д) Выбор приближенных вариантов ячеек по данным о количестве рефлексов
Заключение
<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/25045/#art25182>

3

Войтюк А.А., Близнюк А.А.

Квантово-химическое изучение ион-молекулярных комплексов

с водородными связями

ЖСХ, т.33, № 6, 1992, 157-183

УДК 541.12

Представлено современное состояние теоретических исследований заряженных комплексов с водородными связями. Кратко рассмотрены методические аспекты квантовохимических расчетов таких систем. Обобщены результаты по их структуре и стабильности в газовой фазе. Обсуждается роль водородных связей при сольватации ионов, взаимодействии биомолекул, протекании химических реакций.

<http://jsc.niic.nsc.ru/journal/25046/#art25220>

1991 год: 2 обзора

1

Сонин А.С.

Жидкие кристаллы, что же все-таки это такое? (к 100-летию открытия)

ЖСХ, т.32, № 1, 1991, стр.137-155

- Статья поступила: 01.06.1989 г.
- УДК 532.783

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей

Дан обзор структур всех известных к настоящему времени кристаллов: термо- и лиотропных, низко- и высокомолекулярных, коллоидных, гетерофазных, индуцированных и "живых" (вирусы). Показано, что главной структурной особенностью всех этих мезофаз является наличие одно-, двух- или трехмерного ориентационного порядка при нуль, одно- и двумерном трансляционном порядке. Проанализировано определение жидких кристаллов с точки зрения как структуры, так и термодинамики.

2

Р.М. Миняев Р.М.

Структура молекулы и глобальное описание поверхности потенциальной энергии

ЖСХ, т.32, № 4, 1991, стр.127-154

- Статья поступила: 22.06.1989 г.
- УДК 539.192

Обзорная статья посвящена глобальному описанию и координатному представлению адиабатической поверхности потенциальной энергии (ППЭ) химического соединения и связанными с этой поверхностью различными молекулярными структурами и их взаимопревращениями. На многочисленных примерах химических реакций проанализированы различные варианты топографии ППЭ и построения на ней реакционных путей. Рассмотрены вопросы применения адекватных квантово-химических методов к расчету различных участков ППЭ.

1990 год: 3 обзора

1

Цукерблат Б.С., Белинский М.И., Клокишнер С.И.

Кластеры смешанной валентности: обменно-туннельные состояния, магнитные свойства, зарядовое упорядочение

ЖСХ, т.31, № 1, 1990, стр.137-159

- Статья поступила: 05.09.1988 г.
- УДК 538.11

2

Тандура С.Н., Гуркова С.Н., Гусев А.И.

Молекулярное строение гермиленов и их комплексов

ЖСХ, т.31, № 2, 1990, стр.154-177

- Статья поступила: 24.03.1988 г.
- УДК 547.246

Введение

1. Отличительные свойства атома германия

2. Соединения двухвалентного германия

2.1. Гермилены и германоцены

2.2. Комплексы $X_2Ge \leftarrow nD$ с основаниями Льюиса и ассоциаты

2.3. Комплексы с переходными металлами $L_nM \leftarrow GeX_2$ и германийсодержащие кластеры

2.4. Двойные комплексы $L_nM \leftarrow GeX_2 \leftarrow D$

Заключение

Список литературы

3

Замараев К.И., Некипелов В.М.

Определение состава и структуры парамагнитных координационных соединений в растворах из данных о спиновой релаксации их ядер

ЖСХ, т.31, № 4, 1990, стр.111-36

- Статья поступила: 03.01.1989 г.
- УДК 541.4

1989 год: 4 обзора

1

Старикова З.А.

Влияние N-заместителей на строение 2- N-замещенных 8-оксихинолинов. О сопряжении неподеленной пары электронов атома азота аминогруппы с ароматическим циклом

ЖСХ, т. 30, № 2, 1989, стр.152-177

- Статья поступила: 04.03.1987 г.
- УДК 548.737

Влияние N-заместителей рассмотрено с точки зрения индукционного и мезомерного эффектов замещенной аминогруппы. Зависимость между длиной связи C—N и углом поворота ароматического цикла проявляется только как тенденция. Величины валентного угла CNC и двугранного угла между плоскостями ароматических циклов являются независимыми индикаторами стерического напряжения в молекулах.

2

В.И. Хлесков, Б.Н. Бурыкин, А.Б. Смирнов

Электронная структура железопорфиринов и гембелков и параметры мессбауэровских спектров

ЖСХ, т. 30, № 4, 1989, стр.148-162

- Статья поступила: 05.11.1987 г.
- УДК 539.19

В обзоре представлены обобщенные литературные данные об экспериментальных параметрах мессбауэровских спектров ферро- и феррипорфиринов, гембелков и их моделей. Проанализированы стереоструктурные и координационные особенности комплексных соединений Fe в различных спиновых состояниях в сопоставлении с их мессбауэровскими параметрами. Представлены литературные и собственные квантово-химические результаты исследования электронного строения для ряда гембелков и их моделей, а также приведены теоретические результаты расчетов полного тензора градиента электрического поля и квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров ядра ^{57}Fe , плотности электронов на этом ядре и изомерного сдвига. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных результатов и проинтерпретированы данные мессбауэровской спектроскопии для ряда гембелков и железопорфиринов.

3

В.И. Овчаренко, А.Б. Гельман, В.Н. Икорский

Комплексы с координацией металл — нитроксильная группа

ЖСХ, т. 30, № 5, 1989, стр.142-165

- Статья поступила: 13.05.1988 г.
- УДК 541.49

В обзоре рассмотрены результаты исследований координационных соединений переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами, в которых реализуется координация нитроксильного фрагмента ионом металла. Наибольшее внимание уделено методическим вопросам синтеза соединений, в которых имеется связь металл — нитроксильная группа, и магнитным свойствам их твердых фаз. Изложены развитые в последние годы теоретические представления для описания магнитных свойств поликристаллических веществ данного класса. Рассмотрены особенности строения комплексов и характера обменных взаимодействий в них между несвязанными электронами парамагнитных центров различной природы. В обзор включены работы, опубликованные в 1980—1987 гг. Более ранние исследования отражены в обзоре

4

Р.Л. Баринский, И.В. Кошелева, И.М. Куликова

Исследование магнитного состояния атомов переходных элементов в соединениях и сплавах по $K\alpha_1$ -спектрам

ЖСХ, т. 30, № 6, 1989, стр.122-137

- Статья поступила: 22.03.1988 г.
- УДК 537.611

В работе дан обзор исследований магнитного состояния атомов переходных элементов в соединениях и сплавах по $K\alpha_1$ -спектрам. Сдвиг и ширина $K\alpha_1$ -линии используются для определения изменений спиновой и зарядовой плотности на излучающем атоме в зависимости от сорта и концентрации компонентов. Метод позволяет определять величину локального магнитного момента на атоме с точностью 0,1 — 0,2 мб. Показано, что плотность состояний электронов в зоне проводимости влияет на величину спиновой плотности, образующейся на резонансном $3d$ -уровне атома в поле $2p$ -вакансии. Обнаружена локализация $3d$ -состояний при переходе атома в состояние примеси. В паулиевских парамагнетиках вклад в спиновую плотность на излучающем атоме пропорционален плотности состояний на уровне Ферми.

Показано, что ширина $K\alpha_1$ -линии атомов переходных элементов зависит от величины магнитного момента на атомах ближайшего окружения, а также от величины и знака обменного взаимодействия между ними, что позволяет исследовать магнитные фазовые переходы.

1988 год: пять обзоров

1

А.А. Войтук

Применение метода mndo для исследования свойств и реакционной способности молекул

ЖСХ, т. 29, № 1, 1988, стр.138-162

- Статья поступила: 21.10.1986 г.
- УДК 539.19

Кратко рассмотрены расчетная схема и параметризация метода MNDO. Приведены значения полуэмпирических параметров. Описаны модификации MNDO для расчета систем с водородными связями, а также основные особенности методов MNDOC и AMI. Обсуждены возможности метода для оценки различных физико-химических характеристик молекул и проанализированы результаты расчетов органических, элементоорганических и неорганических соединений, комплексов с водородными связями. Приведены сведения о применении методов MNDO и MNDOC для изучения переходных состояний и механизмов реакции. Рассмотрены результаты расчетов процессов с переносом протона, реакций нуклеофильного замещения и присоединения и некоторых других химических превращений.

2

А.И. Чернега, М.Ю. Антипин, Ю.Т. Стручков

Молекулярная структура соединений двухкоординированного фосфора

ЖСХ, т. 29, № 2, 1988, стр.122-163

- Статья поступила: 08.01.1987 г.
- УДК 548.737

Систематизированы и обобщены результаты структурных исследований соединений двухкоординированного фосфора, обсуждаются закономерности их пространственного строения. Проанализированы структурные особенности стабилизации циклических и ациклических соединений 2-координированного фосфора как за счет пространственного экранирования двойной связи $P=E$ (E — элемент), так и за счет делокализации π -электронной плотности в сопряженных системах, включающих эту связь. Рассмотрены характерные изменения геометрии молекул этих соединений при образовании комплексов с переходными металлами.

3

Е.М. Гурьянова, И.П. Ромм

Генерирование и стабилизация свободных радикалов методом комплексообразования

ЖСХ, т. 29, № 3, 1988, стр.102-109

- Статья поступила: 01.01.1970 г.
- УДК 541.49

4

Старикова З.А., Хусаинов М.А.

Конформационные и геометрические характеристики 1,3-диоксанов в твердом состоянии (по рентгеноструктурным данным)

ЖСХ, т. 29, № 3, 1988, стр.110-128

- Статья поступила: 30.01.1987 г.
- УДК 547.841

5

В.А. Губанов, Э.З. Курмаев

Электронная структура и химическая связь в высокотемпературных сверхпроводниках.

Теоретические и экспериментальные исследования

ЖСХ, т.29, №5, 1988, стр.134-147

- Статья поступила: 17.10.1987 г.
- УДК 541.1