

Программа к экзамену по кристаллохимии

1. Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Тожественное преобразование. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Группа операций симметрии, порядок группы, подгруппа. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей. Категории симметрии и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Точечные группы геометрических фигур и молекул. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка (группы Кюри).
2. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические и некристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, 32 кристаллографические точечные группы (кристаллографические классы), 11 центросимметричных кристаллографических точечных групп (классы Лауэ). Связь кристаллографического класса с физическими свойствами на примере полярных и хиральных кристаллов. Прimitивные и центрированные решетки; классы Браве и решетки Браве. Фракционные координаты точки в элементарной ячейке. Индексы кристаллографических направлений и кристаллографических плоскостей в решетке.
3. Открытые кристаллографические элементы симметрии (плоскости скользящего отражения *a*, *b*, *c*, *n*, *d* и *e*, винтовые оси 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5), их обозначения по Герману-Могену и действие. Оси, входящие в состав осей 4_k и 6_k ; энантиоморфные винтовые оси. Взаимодействие открытых и закрытых элементов между собой; их взаимодействие с перпендикулярными и наклонными трансляциями.
4. Пространственные группы, их символы по Герману-Могену, связь с кристаллографическим классом. Симморфные и несимморфные группы. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность общей позиции. Графики простейших групп низших и средних сингоний: ($P1$, $P\bar{1}$, $P2$, $P2_1$, $C2$, Pm , Pc , Cm , Cc , $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $P222$, $Pmm2$, $Pmmm$, $P4$, $I4$, $P4_1$, $P4_2$, $P\bar{4}$, $P3$, $P3_1$, $P\bar{3}$, $P6$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$). Вывод графиков пространственных групп, принадлежащих к кристаллографическому классу $2/m$ (P и C -решетки), из правил взаимодействия элементов симметрии. Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.
5. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Тормозное излучение и характеристические линии. Синхротронное излучение, выработка рентгеновского СИ в ускорителе электронов (накопительном кольце). Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Формула Брегга, кристаллы-монокроматоры. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, зависимость полуширины рефлекса от размера области когерентного рассеяния, формула Шерера.
6. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Связь индексов hkl с межплоскостными расстояниями для кристаллов орторомбической, тетрагональной и кубической сингоний, индицирование дифрактограмм. Порошковые дифрактограммы в рентгенофазовом анализе, относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Банк порошковых данных ICDD и содержащаяся в нем информация.
7. Атомный фактор рассеяния. Интегральные интенсивности рефлексов и комплексные структурные амплитуды F_{hkl} . Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа

монокристаллов (РСА). Параметры тепловых колебаний, R-фактор и интервал его значений для надежно установленных структур. Представление данных РСА в химических статьях. Современная форма представления кристаллической структуры: Crystal information file (name.cif) и содержащаяся в нем информация. Банки структурных данных (ICSD, CSD, PDB): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации. Программы визуализации кристаллических структур Diamond и Mercury, их возможности.

8. Межатомные взаимодействия в кристаллических металлах, зависимость физических свойств металлов от их строения и межатомного связывания. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Металлические радиусы. Полиморфизм и изоморфизм в металлах, многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Твердые растворы замещения и внедрения. Простейший интерметаллид Cu_3Au , фазовый переход «порядок – беспорядок».

9. Принципы строения простых веществ – неметаллов: ковалентные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, мотивы расположения атомов в кристалле (островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный). Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы. Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi, α -Po). Структуры алмаза, лонсдейлита, α - и β -графита, Si, Ge, α - и β -Sn, I_2 , кристаллических инертных газов. Ротационные фазы N_2 и β - N_2 . Мотивы из атомов и расположение молекул в кристаллах фуллерена C_{60} , α - N_2 , белого и черного фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы S_8 , других модификаций S_n (ромбоэдрической серы), красного и серого селена. Принципы строения нанотрубок углерода, красного фосфора, пластической и волокнистой серы. Относительные значения длин связей и невалентных контактов в простых веществах подгрупп P, S и Cl.

10. Бинарные соединения, построенные по принципу плотной упаковки анионов с катионами в пустотах. Ионные кристаллохимические радиусы. Простейшие структурные типы AX и AX_2 : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный и четырехслойный политипы CdI_2 , CdCl_2 и Cs_2O . «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в α - Al_2O_3 и FeCl_3 . Примеры соединений указанных типов. Антикорундовый мотив заполнения пустот катионами (AlF_3). Принцип строения M_3C_{60} (M = K, Rb, Cs, Tl). Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов. Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин.

11. Отклонения от плотной упаковки вследствие ковалентного связывания в структурах MoS_2 , Cu_2O , PtS. Полиморфные модификации BN, H_2O (лед Ih и лед Ic), SiO_2 (α -кварц, β -тридимит, β -кристобалит, стишовит). Строение клатратов и кристаллогидратов. Гидратные клетки в $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и клатрате $\text{A}_2\text{A}'_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{46}$. Принципы описания структуры тройных соединений: сверхструктура в «бинарных» структурных типах (MgO (тип NaCl) \rightarrow LiCoO_2 , ZnS сфалерит \rightarrow CuFeS_2 халькопирит, корунд α - Al_2O_3 – ильменит FeTiO_3), заполнение разных пустот разными катионами (шпинели AB_2O_4), заполнение пустот в смешанной катион-анионной плотной упаковке (перовскиты ABO_3). Строение BaTiO_3 , ReO_3 , Na_xWO_3 ; переход кубического BaTiO_3 в сегнетоэлектрическую фазу. Принципы строения нормальных (MgAl_2O_4) и обращенных («инвертированных», Fe_3O_4) шпинелей AB_2O_4 .

12. Характерные координационные полиэдры (к.ч. от 2 до 12) в координационных соединениях. Мостиковая функция лигандов, координационные полиэдры с общими вершинами. Структурные мотивы из ковалентно связанных атомов (островной,

цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный) в бинарных соединениях. Строение BeCl_2 , PdCl_2 , CuCl_2 , HgS (киноварь и метациннабарит). Бинарные фазы с полианионами: CaC_2 , FeS_2 пирит, MgB_2 . Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты $\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8$ и $\text{M}_6(\mu_2\text{-X})_{12}$ (октаэдры M_6 с мостиковыми лигандами над гранями и над ребрами).

13. Общие принципы строения солей с многоатомными анионами. Структуры анионов, прочность связывания и свойства солей кислородных кислот в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Склонность к образованию олигомерных и полимерных анионов в этих семействах. Описание структур KClO_4 , K_2PtCl_6 , CaCO_3 (кальцит, арагонит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон ZrSiO_4 , гранаты $\text{A}^{\text{II}}_3\text{B}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ – гроссуляр, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ – пироп), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов ЭO_4 с общими вершинами. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента и гексагональный слой в силикатах и алюмосиликатах: строение полианиона и состав его элементарного звена. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в содалите $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ и гидросодалите $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2$.

14. Общие принципы органической кристаллохимии. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов-органогенов: C, H, O, N, F, Cl, Br. Метод атом-атомных потенциалов. Принцип плотной упаковки молекул, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. «Уплотняющие» и «разрыхляющие» элементы симметрии, преобладающие пространственные группы молекулярных кристаллов. Пространственные группы оптических изомеров и рацематов. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина, ферроцена. Твердые растворы замещения и внедрения, смешанные кристаллы, полиморфизм органических соединений. Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы H-связей (слабая, средняя, сильная): интервалы энергии, расстояний $\text{X}\cdots\text{Y}$, углов $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{F}$). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы H-связанных молекул. Органические мезофазы: ротационные фазы (метан, высшие n-алканы).

Литература

1. П.М.Зоркий, *Симметрия молекул и кристаллических структур*, МГУ, 1986.
 - 1а. П.М.Зоркий, Н.Н.Афоница, *Симметрия молекул и кристаллов*, МГУ, 1979.
 2. Т.В.Богдан. *Основы рентгеновской дифрактометрии*. М.: химфак МГУ, 2012.
 3. М.А. Порай-Кошиц, *Основы структурного анализа химических соединений*, М., Высшая школа, 1987.
 4. Г.Б.Бокий, *Кристаллохимия*, 3-е изд., М., 1971
 5. А. Вест, *Химия твердого тела*, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
 6. Г. Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, М., Мир, 1971, гл. 9-14. п.п. 4 и 5 из Интернет - www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem
 7. **О.В.Гринева: www.crystem.ru (банки данных, программы визуализации)**
- Дополнительная литература
8. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, *Геометрическая микрокристаллография*, М., МГУ, 1976.
 9. Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П.Литвинская, *Теория симметрии кристаллов*, М., ГЕОС, 2000.
 10. Д.Ю.Пущаровский, *Рентгенография минералов*, М., ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
 11. Ю.К. Егоров-Тисменко, *Кристаллография и кристаллохимия*, М., Университет, 2005.
 12. А.И.Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
 13. Н.Я.Турова, *Неорганическая химия в таблицах*, М., 1997.