

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 и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Точечные группы геометрических фигур и молекул. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Формула Эйлера. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка. Принципы Кюри и Неймана.
2. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические и некристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, кристаллографические классы. Примитивные и центрированные решетки; классы (решетки) Браве. Индексы направлений и плоскостей в решетке.
3. Открытые кристаллографические элементы симметрии, их обозначение по Герману-Могену и действие. Энантиоморфные винтовые оси. Взаимодействие открытых элементов с закрытыми и между собой. 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 , $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$, $P222$, $P2_12_12_1$, $Pmm2$, $Pmmm$, $P4$, $I4$, $P4_1$, $P4_2$, $P\bar{4}$, $I4_1$, $I\bar{4}$, $P3$, $P3_1$, $P6$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$). Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.
4. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Характеристические линии, тормозное излучение. Источники СИ в накопительном кольце, синхротронные центры. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Формула Брегга, кристаллы-монокроматоры. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, вид дифрактограммы. Понятие о дифракции нейтронов и электронов на кристаллах.
5. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Индексирование дифрактограмм для кристаллов орторомбической, тетрагональной и кубической сингоний. Рентгенофазовый анализ, корундовое число, банк порошковых данных ICDD. Интегральные интенсивности рефлексов и комплексные структурные амплитуды F_{hkl} . Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа монокристаллов (РСА). Атомный фактор рассеяния, параметры тепловых колебаний, R-фактор. Банки структурных данных (ICSD, CSD): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.
6. Межатомные взаимодействия в кристаллических металлах. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки на плоскости и в пространстве (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Полиморфные модификации (Fe), многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Зависимость физических свойств металлов от их строения и межатомного связывания. Простейшие интерметаллиды: Cu_3Au

(фазовый переход «порядок – беспорядок») и Nb_3Sn (атомный мотив « $\beta-W$ »). Нестехиометрические фазы внедрения, карбиды вольфрама. Понятие о кластерах и наночастицах металлов.

7. Принципы строения простых веществ – неметаллов: ковалентные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, мотивы расположения атомов в кристалле (островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный). Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi, $\alpha-Po$). Структуры алмаза, лонсдейлита, α - и β -графита, фуллеренов, нанотрубок; Si, Ge, α - и β -Sn, I_2 , $\alpha-N_2$, кристаллических инертных газов. Ротационные фазы H_2 и $\beta-N_2$. Мотивы из атомов в кристаллах белого, черного и фиолетового фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы S_8 , других модификаций S_n (ромбоэдрической серы), пластической и волокнистой серы, красного и серого Se. Относительные значения длин связей и невалентных контактов в простых веществах подгрупп P, S и Cl.

8. 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 CdI_2 , $CdCl_2$ и Cs_2O . «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в $\alpha-Al_2O_3$ и $FeCl_3$. Примеры соединений указанных типов. Строение M_3C_{60} и M_6C_{60} (M – щелочной или щелочноземельный металл), ионного проводника $\alpha-AgI$. Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов; изоморфное замещение катионов, рубин.

9. 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). Понятие о дифракционных исследованиях при высоких давлениях. Принципы построения тройных соединений: сверхструктура в «бинарных» структурных типах (ZnS сфалерит \rightarrow $CuFeS_2$ халькопирит), заполнение разных пустот разными катионами (шпинели AB_2O_4), заполнение пустот в смешанной катион-анионной плотной упаковке (перовскиты ABO_3). Строение $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$ (переход $BaTiO_3$ в сегнетоэлектрическую фазу), ReO_3 , Na_xWO_3 . Строение шпинелей AB_2O_4 (прямая и обращенная); Fe_3O_4 и другие магнитные шпинели.

10. Характерные координационные полиэдры (к.ч. 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12) и структурные мотивы (островной, цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный) в бинарных соединениях. Мостиковая функция лигандов, координационные полиэдры с общими вершинами. Строение $BeCl_2$, $PdCl_2$, $CuCl_2$, HgS (киноварь и метациннобарит). Бинарные фазы с полианионами: CaC_2 , FeS_2 , MgB_2 . Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты $M_4(\mu_3-S)_4$ (тетраэдр M_4 в кубаноподобном каркасе с альтенирующими вершинами), $M_6(\mu_3-X)_8$ и $M_6(\mu_2-X)_{12}$ (октаэдры M_6 с мостиками по граням и ребрам).

11. Строение клатратов и кристаллогидратов. Гидратные клетки в $HPF_6 \cdot 6H_2O$ и клатрате $A_2A'_6 \cdot (H_2O)_{46}$. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Описание структур $KClO_4$, K_2PtCl_6 , $CaCO_3$ (кальцит), $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры строения орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон $ZrSiO_4$, гранаты $A^{II}_3 B^{III}_2 (SiO_4)_3$ ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ – гроссуляр), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов EO_4 с общими вершинами. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента и

гексагональный слой: строение и состав элементарного звена. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в содалите $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$, гидросодалите $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2$, ультрамарине $(\text{Na},\text{Ca})_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4^{2-},\text{S}^{2-},\text{Cl}^-)$. Мотивы из кислородных октаэдров с общими ребрами в изополи- и гетерополианионах, структура Кеггина $[\text{E}^{\text{n}+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-\text{n})-}$ (E = P, As, Si).

12. Стандартные длины одинарных и кратных связей С–С. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов–органогенов: С, Н, О, N, F, Cl, Br. Атом-атомные потенциалы и принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. Совместимость различных элементов симметрии с плотной упаковкой молекул. Преобладающие пространственные группы и структурные классы молекулярных кристаллов, пространственные группы оптически активных соединений. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина, ферроцена. Паркетный мотив и стопки в расположении «плоских» молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы Н-связей (слабая, средняя, сильная): интервалы энергии, расстояний $\text{X}\cdots\text{Y}$, углов $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ (X, Y = O, N, S, F). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы Н-связанных молекул. Органические мезофазы: ротационные фазы (метан, адамантан, циклопентан, высшие n-алканы) и жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики). Равномерное распределение лигандов в координационной сфере металла в комплексных и металлоорганических соединениях. Полидентатные лиганды (порфирины, краун-эфиры, криптанды) и образуемые ими комплексы. «Неорганические» фрагменты в элементоорганических молекулах карборанов и силоксанов. Молекулярное строение π -комплексов: полусэндвичи, сэндвичи и скошенные сэндвичи.

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. М.А.Порай-Кошиц, Основы структурного анализа химических соединений, М., Высшая школа, 1987.
3. Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, 3-е изд., М., 1971
4. А. Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
5. 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/crychem/welcome-crychem

Дополнительная литература

6. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, Геометрическая микрокристаллография, М., МГУ, 1976.
7. Ю.К.Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия, М., Университет, 2005.
8. А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
9. Н.Я.Турова, Неорганическая химия в таблицах, М., 1997.
10. А.Уэллс, Структурная неорганическая химия, т.т. 1 – 3, М., Мир, 1987.