

Дисциплина «**Кристаллохимия**» относится к базовой части блока химических дисциплин, является обязательным курсом и имеет целью дать учащемуся основные теоретические знания в области структуры веществ различной природы – металлов, сплавов, неорганических солей, индивидуальных и смешанных оксидов, координационных соединений и т.п. Значительное внимание в курсе уделяется современному состоянию дел в данной области знания и новейшим методам изучения структур фаз. Дисциплина включает курс лекций и самостоятельную работу.

Цель: показать роль кристаллохимии как теоретического фундамента современной структурной химии, научить основам теории симметрии и элементам теории рентгеновской дифракции, базовым структурным типам неорганических соединений, структурным представлениям в химии, дать общую информацию о направлениях развития современной кристаллохимии.

Задачи: привить учащимся навыки систематического подхода к решению структурно-химических задач фундаментального и прикладного характера

В результате освоения дисциплины студент должен

знать: основные законы и закономерности строения кристаллических веществ, способы аналитического и графического представления кристаллической структуры.

уметь: формулировать конкретные структурно-химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе кристаллохимии; пользоваться данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа в химических исследованиях, обобщать полученные результаты.

владеть: приемами построения графиков точечных и простейших пространственных групп, методами определения орбит группы, навыками поиска структурно-химических данных в открытых источниках (в том числе, в банках структурных данных) и применения их при решении практических химических задач

приобрести опыт деятельности: в анализе, формулировке и решении конкретных структурно-химических задач, как фундаментальных, так и практических.

Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 з.е. (108 час), из них 36 ч. – лекции, 36 ч. – семинары и 36 ч. - самостоятельная работа по подготовке к текущему и промежуточному контролю.

Вид работы	Семестр	Всего
	8	
Общая трудоёмкость, акад. часов	108	108
Аудиторная работа:	72	72
Лекции, акад. часов	36	36
Семинары, акад. часов	36	36
Лабораторные работы, акад. часов	-	-
Самостоятельная работа, акад. часов	36	36
Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)	Экзамен	

Содержание лекций

№ раз-дела	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Точечные группы симметрии конечных фигур и молекул	<p>2 ч. Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры.</p> <p>2 ч. Группа операций симметрии. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей.</p> <p>2 ч. Категории симметрии и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Точечные группы геометрических фигур и молекул. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Формула Эйлера.</p> <p>2 ч. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка (группы Кюри).</p>
2	Группы симметрии кристаллов	<p>2 ч. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, кристаллографические классы, классы Лауэ.</p> <p>2 ч. Связь кристаллографического класса с физическими свойствами. Решетки Браве. Фракционные координаты точки в элементарной ячейке. Кристаллографические направления и кристаллографические плоскости в решетке.</p> <p>2 ч. Открытые кристаллографические элементы симметрии, их обозначения 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.</p> <p>2 ч. Пространственные группы, их символы по Герману-Могену, связь с кристаллографическим классом. Симморфные и несимморфные группы.</p> <p>2 ч. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность общей позиции. Графики простейших групп низших и средних сингоний, их построение по правилам взаимодействия элементов симметрии. Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.</p>
3	Методы исследования атомной структуры кристаллов	<p>2 ч. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Тормозное излучение и характеристические линии. Синхротронное излучение, выработка рентгеновского СИ в ускорителе электронов (накопительном кольце).</p> <p>2 ч. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Формула Брегга, кристаллы-монокроматоры. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, зави-</p>

		<p>симось полуширины рефлекса от размера области когерентного рассеяния, формула Шерера.</p> <p>2 ч. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Индексирование порошковых дифрактограмм в рентгенофазовом анализе. Относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Закон Фриделя. Банк порошковых данных ICDD. Систематические погасания рефлексов.</p> <p>3 ч. Атомный фактор рассеяния. Интегральные интенсивности рефлексов и структурные амплитуды F_{hkl}. Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа монокристаллов (РСА). Параметры тепловых колебаний, R-фактор.</p> <p>1 ч. Представление данных РСА в химических статьях. Банки структурных данных: поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.</p>
4.	Атомная структура простых веществ	<p>2 ч. Межатомные взаимодействия в кристаллических металлах, зависимость физических свойств металлов от их строения и межатомного связывания. Металлические радиусы. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК); виды и размеры пустот. Полиморфизм и изоморфизм в металлах, многослойные шаровые упаковки.</p> <p>2 ч. Твердые растворы замещения и внедрения. Простейший интерметаллид Cu_3Au, фазовый переход «порядок – беспорядок». Понятие о кластерах и наночастицах металлов. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к металлам в Периодической системе, искажения плотнейших упаковок.</p> <p>2 ч. Принципы строения неметаллов: ковалентные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, мотивы расположения атомов в кристалле (островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный). Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Структуры алмаза, лонсдейлита, α- и β-графита, Si, Ge, α- и β-Sn, I_2, кристаллических инертных газов. Ротационные фазы H_2 и β-N_2.</p> <p>2 ч. 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, красного и серого селена. Принципы строения нанотрубок углерода, красного фосфора, пластической и волокнистой серы. Относительные значения длин связей и невалентных контактов в простых веществах неметаллов.</p>
5	Структурные типы бинарных и тройных соединений	<p>2 ч. Бинарные соединения, построенные по принципу плотной упаковки анионов с катионами в пустотах. Ионные кристаллохимические радиусы. Простейшие структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный и четырехслойный политипы CdI_2, $CdCl_2$ и Cs_2O.</p> <p>2 ч. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в α-Al_2O_3 и $FeCl_3$. «Антикорундовый» мотив (AlF_3) Строение M_3C_{60}</p>

		<p>(M = K, Rb, Cs, Tl) и ионного проводника α-AgI. Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов. Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин.</p> <p>2 ч. Проявления ковалентного связывания в структурах MoS₂, Cu₂O, PtS. Полиморфные модификации BN, SiO₂ (α-кварц, β-тридимит, β-кristобалит, стишовит), H₂O (лед Ih и лед Ic). Принципы построения тройных соединений: халькопирита CuFeS₂, ильменита FeTiO₃, перовскитов ABO₃, нормальных и обращенных («инвертированных») шпинелей AB₂O₄. Строение ReO₃ и Na_xWO₃; переход кубического BaTiO₃ в сегнетоэлектрическую фазу.</p> <p>2 ч. Характерные лигандные полиэдры 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. Бинарные фазы с полианионами: CaC₂, FeS₂ пирит, MgB₂. Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты M₆(μ_3-X)₈ и M₆(μ_2-X)₁₂ (октаэдры M₆ с мостиками по граням и ребрам), фазы Шевреля. Клатраты и кристаллогидраты.</p>
6	<p>Основные направления современной кристаллохимии</p>	<p>2 ч. Соли кислородных кислот. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Описание структур KClO₄, K₂PtCl₆, CaCO₃ (кальцит, арагонит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон ZrSiO₄, гранаты A^{II}₃B^{III}₂(SiO₄)₃ (Ca₃Al₂(SiO₄)₃ – гроссуляр, Mg₃Al₂(SiO₄)₃ – пироп), Y₃Al₅O₁₂ (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов ЭО₄ с общими вершинами. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в Na₈[Si₆Al₆O₂₄]Cl₂.</p> <p>2 ч. Органическая кристаллохимия. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов–органогенов: C, H, O, N, F, Cl, Br. Атом-атомные потенциалы и принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, 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.</p> <p>2 ч. Твердые растворы замещения и внедрения; полиморфизм органических соединений. Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы H-связей: интервалы энергии, расстояний X\cdotsY, углов X–H\cdotsY (X, Y = O, N, S, F). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы H-связанных молекул. Соли карбоновых кислот, гидрофобное взаи-</p>

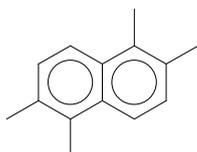
	<p>модействие. Органические ротационные фазы и жидкие кристаллы.</p> <p>2 ч. Строение координационных и металлоорганических соединений. Плотная упаковка лигандов в координационной сфере атома металла. Псевдповращение Берри. Толмановский угол как характеристика стерических свойств лиганда. Понятие о молекулярных кристаллах с особыми свойствами (проводниках, магнетиках, сегнетоэлектриках). Пайерлсовский переход в кристаллах.</p> <p>2 ч. Принципы строения полимеров и биополимеров. Кристаллические полиэтилен и полиацетилен. Конформации макромолекул: спираль и статистический клубок. Общие принципы строения белковых макромолекул (соединение пептидных остатков и их конформационные параметры; первичная, вторичная и третичная структура). Геометрические характеристики конформаций α-спирали и β-листа. Фибриллярные, мембранные и глобулярные белки. Плотная упаковка элементов вторичной структуры на «поверхности» белковой глобулы. Понятие о РСА белков на синхротронном излучении</p>
--	--

Сетевой ресурс поддержки образовательного процесса
www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem

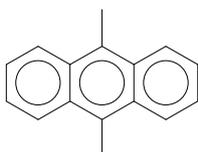
Варианты контрольных работ

К разделу 1

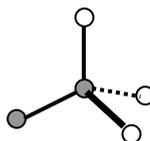
1. Определите точечную группу (международный символ, символ Шёнфлиса) и категорию (низшая, средняя, высшая) для следующих молекул:



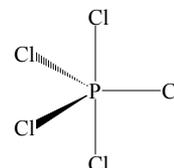
1,2,5,6-тетрафторантралин



1,6-дифторантрацен



тиосульфат-анион $S_2O_3^{2-}$

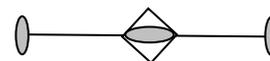
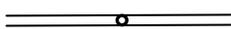


PCl_5
 тригональная бипирамида

2. Выпишите обозначения указанных ниже групп в другой системе

C_{4h} S_4 C_{4v} D_5 D_{5h} m $\bar{3}m$ $5m$ $\bar{6}m2$ $m\bar{3}$

3. Дорисуйте недостающие элементы симметрии в приведенных ниже графиках точечных групп. Выпишите символы этих групп по Герману-Могену и по Шёнфлису



4. Изобразите расположение элементов симметрии точечной группы $\bar{4}2m$; покажите на графике все орбиты этой группы, выпишите кратность каждой орбиты.

К разделу 2

1. Изобразите на проекции систему эквивалентных точек

(а) для оси 4_2 , проходящей перпендикулярно плоскости рисунка.

(б) для плоскости σ , совпадающей с плоскостью рисунка

2. Изобразите на рисунке расположение элементов симметрии, возникающих в результате взаимодействия

(а) плоскости m и перпендикулярной к ней оси 2_1

(б) оси $\bar{3}$ и перпендикулярной к ней трансляции T

3. Для приведенных ниже пространственных групп определите центрирование решетки (укажите термин), сингонию, кристаллографический класс и кратность общей позиции (т.е. позиции с локальной симметрией 1) в элементарной ячейке.

Символ группы: $P6/mcc$ $I2_13$ $I4_1/amd$ $Cmc2_1$ $Cccm$ $C2/c$

тип решетки

сингония:

крист. класс:

кратность позиции 1:

4. Нарисуйте график пространственной группы $P6$, нанесите на него все (различные) правильные системы точек и укажите их кратность.

К разделам 4, 5

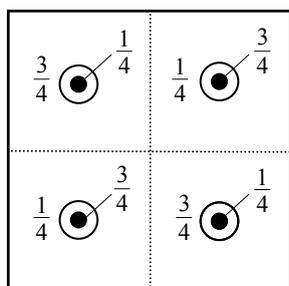
1. В приведенном списке подчеркните вещества, образующие гексагональные кристаллы:

Cu, Mg, белое олово, лонсдейлит, CdI₂, Li₂O, I₂, H₂, CsCl, Cu₃As, вюрцит, NiAs, α -N₂, NbS₂, He, Ge, серый мышьяк, Zn, α -Po, ромбическая сера, TiO₂ анатаз, α -Fe, Hg.

2. В тернарном соединении A_mB_nX_p катионы А и анионы X расположены по мотиву флюорита, а катионы В занимают оставшиеся пустоты в этом мотиве. Определите состав соединения и геометрию координационного окружения катионов В анионами X.

3. По данной проекции элементарной ячейки определите структурный тип соединения. Изобразите проекцию элементарной ячейки в общепринятом для данного структурного типа виде. Приведите примеры веществ, относящихся к этому типу.

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



4. Расположение атомов в кристаллах титаната стронция соответствует структурному типу перовскита. Параметр элементарной ячейки $a = 3.9$ А. Оцените анионный радиус кислорода. Ответ поясните с помощью проекции элементарной ячейки.

5. По сингонии и координатам атомов изобразите проекцию элементарной ячейки кристалла. Определите состав и структурный тип соединения, мотив кристаллической структуры, число формульных единиц в ячейке и координацию атомов (координационные полиэдры и координационные числа).

Гексагональная сингония, $\gamma = 120^\circ$

атом x/a y/b z/c

M(1) 2/3 1/3 1/4

M(2) 2/3 1/3 3/4

X(1) 1/3 2/3 1/2

Основная литература (базовые учебники выделены курсивом, они имеются в библиотеке химического факультета). Контрольные экземпляры в электронном и бумажном виде хранятся на кафедре физической химии (каб. зав.кафедрой).

1. *П.М.Зоркий, Симметрия молекул и кристаллических структур, МГУ, 1986.*
2. П.М.Зоркий, Н.Н.Афони́на, Симметрия молекул и кристаллов, МГУ, 1979.
3. *Т.В.Богдан, Основы рентгеновской дифрактометрии. Учебно-методическое пособие к общему курсу кристаллохимии. М.: Химфак МГУ, 2012.*
4. Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, 3-е изд. М.: Наука, 1971.
5. А.Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988; т.1.
6. Г.Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971.

Дополнительная литература.

1. Е.М.Доливо-Добровольская, В.В.Доливо-Добровольский, Пространственные группы симметрии (федоровские группы). Практическое руководство. СПбГУ, 2011.
2. Ю.К.Егоров-Тисменко, Г.П.Литвинская, Теория симметрии кристаллов, М.: ГЕОС, 2000.
3. Д.Ю.Пушаровский, Рентгенография минералов, М., ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
4. У. Мюллер, Структурная неорганическая химия. Долгопрудный, Интеллект, 2010.
5. Ю.К. Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия, М., Университет, 2005.
6. Н.Я. Турова, Неорганическая химия в таблицах, М., 1997.
7. Д. Киперт, Неорганическая стереохимия, М., Мир, 1985.
8. А.В. Финкельштейн, О.Б. Птицин, Физика белка, М., Университет, 2005

Интернет-ресурсы

<http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/glavy.html>

<http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/welcome1.html>

<http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem.html>

<http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/opisanie.htm>

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>

На сайте <http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem.html> в качестве примера приведены материалы для подготовки к контрольным работам: