

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 (кристаллические классы), 11 центросимметричных кристаллографических точечных групп (классы Лауэ). Примитивные и центрированные решетки; типы 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 кристаллическим классом. Симморфные и несимморфные группы. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность общей позиции. Графики простейших групп низших и средних сингоний: (P1, P 1, P2, P2₁, C2, Pm, Pc, Cm, Cc, P2/m, P2/c, P2₁/m, P2₁/c, C2/m, C2/c, P222, Pmm2, Pmmm, P4, I4, P4₁, P4₂, P 4, P3, P3₁, P 3, P 6, P6, P6₁, P6₂, P6₃). Вывод графиков пространственных групп, принадлежащих к 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, индексирование дифрактограмм. Сфера ограничения, зависимость числа рефлексов, даваемых монокристаллом, от длины волны рентгеновского излучения. Систематические погасания рефлексов, закон Фриделя. 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), схема определения кристаллической структуры по дифракционным данным. Параметры тепловых колебаний в изотропном и анизотропном приближениях. R-фактор и интервал его значений для надежно установленных структур. Представление данных РСА в химических статьях, crystallographic information file *.cif. Банки структурных данных (ICSD, CSD): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.

8. Шкала электроотрицательностей по Полингу, металлы и неметаллы. Металлическая связь, зависимость физических свойств металлов от «силы» межатомного связывания. Металлические радиусы. Структурные типы металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Координационные полиэдры атомов. Полиморфизм и изоморфизм металлов, многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Твердые растворы замещения и внедрения. Правило Вегарда. Простейший интерметаллид Cu_3Au , фазовый переход «порядок – беспорядок», сверхструктурные рефлексы. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi, Po).

9. Принципы строения простых веществ неметаллов, ковалентные и дисперсионные взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы неметаллов. Мотивы расположения атомов в неметаллах: островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный, примеры веществ. Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Фазовая диаграмма углерода. Структуры алмаза, лонсдейлита, гексагонального α -графита, Si, Ge, Cl_2 (I_2), кристаллических инертных газов. Принципы строения ромбодрического графита, кристаллических α - N_2 , β - N_2 , H_2 . Понятие о слоистых соединениях внедрения графита. Молекулярная структура и особенности строения фуллерена C_{60} (гексагональная и кубическая модификации). Строение α - и β -Sn, особенности фазового перехода. Мотивы из атомов в кристаллах белого и черного фосфора, желтого и серого мышьяка, ромбической и моноклинной серы, красного и серого селена. «Гофрировка» гексагональных атомных слоев в черном P и в α -As. Принципы строения рентгеноаморфных фаз: сажи, нанотрубок углерода, красного фосфора, пластической и волокнистой серы. Изменение отношения длин связей и невалентных контактов в простых веществах подгрупп P, S и Cl при движении сверху вниз по подгруппе.

10. Принцип плотной упаковки анионов с расположением катионов в пустотах в описании структур бинарных соединений. Эффективные и кристаллические ионные радиусы. Простейшие структурные типы AX и AX_2 : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит. Структурный тип Li_3Bi и строение фуллеридов M_3C_{60} (M = K, Rb, Cs, Tl). Упаковки анионов и заполнение пустот катионами в структурах LiOH, рутила, анатаза, брукита, двухслойного и четырехслойного политипов CdI_2 , CdCl_2 . Структуры PbO и Cs_2O как представителей анти-типов. Отношение радиусов катиона и занимаемой им пустоты как факторы, определяющие структуры галогенидов и оксидов щелочных металлов. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в α - Al_2O_3 , антикорундовый мотив в AlF_3 . Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин. Слоистые тригалогениды (FeCl_3 , CrCl_3) и дисульфиды (MoS_2 , NbS_2). Корреляции свойств бинарных соединений со структурой, зарядом и соотношением радиусов ионов.

11. Проявление ковалентного связывания металл-неметалл в кристаллических структурах. Структурные мотивы из ковалентно связанных атомов в BeCl_2 , PdCl_2 , CuCl_2 , HgS (киноварь и метациннабарит). Структурные типы PtS и Cu_2O . Полиморфные модификации нитрида бора. Мостиковая функция лигандов μ_n -X, координационные полиэдры с общими вершинами. Принципы строения кристаллических фаз кремнезема (α -кварц, β -тридимит, β -кристобалит, стишовит), аналогии с другими структурными типами. Бинарные фазы с

полиатомными анионами: CaC_2 , FeS_2 пирит, MgB_2 , NaTi . Связи металл-металл и кластеры в бинарных производных металлов низших степеней окисления, структурные фрагменты $\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8$ и $\text{M}_6(\mu_2\text{-X})_{12}$. Молекулярные кристаллы бинарных соединений: CH_4 , HCl (HBr), H_2O (лед Ih и лед Ic), ориентационная разупорядоченность молекул. Аналогии строения водных льдов Ih и Ic с кристаллическими фазами кремнезема и углерода. Принципы строения клатратных гидратов. Гидратные клетки в $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и в клатратах $\text{A}_2\text{A}'_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{46}$.

12. Интерпретация структур тройных соединений как сверхструктур на основе «бинарных» структурных типов: таллахит $(\text{Cu,Fe})\text{S} \rightarrow$ халькопирит CuFeS_2 , $\text{MgO} - \text{LiCoO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 -$ ильменит FeTiO_3 , $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{AlPO}_4$. Заполнение катионами меньшего радиуса пустот в смешанной катион-анионной упаковке, структурный тип перовскита ABO_3 . Переход кубического BaTiO_3 в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу. Структурные особенности CaTiO_3 , Na_3AlF_6 (криолита), ReO_3 , Na_xWO_3 (натрий-вольфрамовых бронз). Принципы строения высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот в КПУ анионов O^{2-} катионами в шпинелях AB_2O_4 , Принципы строения нормальных (MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4) и обращенных («инвертированных») шпинелей (Mg_2TiO_4 , Fe_3O_4).

13. Общие принципы строения солей с многоатомными анионами. Характерные координационные полиэдры атомов металла (к.ч. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12) в солях и координационных соединениях. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты, растворимость и температуры плавления солей. Описание структур KClO_4 , K_2PtCl_6 , CaCO_3 (кальцит, арагонит), шеелита CaWO_4 по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон ZrSiO_4 , оливин MgFeSiO_4 , гранаты $\text{A}^{\text{II}}_3\text{B}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$ (гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов EO_4 с общими вершинами. Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, изумруд, аквамарин. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента: строение, состав и заряд элементарных звеньев. Сетка кагоме и гексагональный слой $[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{6-}$. Принципы строения (расположение трехслойных пакетов) и механические свойства талька $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_2$, глины (каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{OH})_6$) и слюды (мусковит $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$). Принципы строения цеолитов. «Содалитовый фонарь» в структурах содалита $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ и гидросодалита $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2$. Изополианионы и гетерополианионы из металл-кислородных октаэдров с общими ребрами: строение $[\text{V}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ («большой октаэдр» – фрагмент КПУ O_{19} с атомами металла к октаэдрическим пустотам) и $[\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^{3-}$ (структура Кеггина $\text{PO}_4^{3-} @ \text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$ – орто-анион EO_4^{4-} в кубооктаэдрической нейтральной оболочке оксида MO_3).

14. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C, C–N, C–O. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов-органогенов: C, H, O, N, S, F, Cl, Br. Принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. «Уплотняющие» и «разрыхляющие» элементы симметрии, преобладающие пространственные группы органических кристаллов. Пространственные группы оптических изомеров и рацематов в триклинной и моноклинной сингониях. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина. Снижение температуры плавления молекулярных кристаллов при нарушении плотных упаковок (бензол → толуол). 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 из H-связанных молекул. Органические ротационные фазы (метан, адамантан, высшие n-алканы).

Литература

1. П.М.Зоркий, *Симметрия молекул и кристаллических структур*, МГУ, 1986.
- 1а. П.М.Зоркий, Н.Н.Афонина, *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.Г.Гринева, Материалы по курсу кристаллохимии <http://www.crystchem.ru>

Дополнительная литература

7. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, *Геометрическая микрокристаллография*, М., МГУ, 1976.
8. Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П.Литвинская, *Теория симметрии кристаллов*, М., ГЕОС, 2000.
9. Д.Ю. Пушаровский, *Рентгенография минералов*, М., ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
10. Ю.К. Егоров-Тисменко, *Кристаллография и кристаллохимия*, М., Университет, 2005.
11. А.И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
12. Н.Я.Турова, *Неорганическая химия в таблицах*, М., 1997.
13. Б.К. Вайнштейн, *Современная кристаллография*, т.2, гл. 2, М. Наука, 1979.
14. У. Мюллер. Структурная неорганическая химия. Долгопрудный, Издательский дом «Интеллект», 2010.