

Г. М. ЗОРКИЙ

ЗАДАЧНИК
ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Под редакцией канд. хим. наук
Л. М. Борисановой

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1981

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Рецензенты:

докт. физ.-мат. наук *В. Г. Дашевский*,
канд. хим. наук *Т. Н. Полюнова*

Зоркий П. М.

Задачник по кристаллохимии и кристаллографии. М.: Изд-во МГУ, 1981.

Задачник содержит более 700 задач по следующим темам: точечные и пространственные группы симметрии, симметрия молекул и кристаллов, важнейшие типы кристаллических структур, плотные шаровые упаковки и кладки, кристаллохимические радиусы атомов.

Задачник предназначен для занятий по кристаллохимии на химических факультетах университетов, может быть использован для преподавания кристаллографии и других близких дисциплин в вузах с химико-технологическим, геологическим и техническим профилем, а также будет полезен аспирантам и научным сотрудникам, желающим самостоятельно изучить основы кристаллохимии и кристаллографии.

3 $\frac{20503-082}{077(02)-81}$ 13481 1805000000

От автора

Предлагаемый задачник — результат пятнадцатилетней методической работы, которая велась на химическом факультете Московского университета в процессе становления общего курса кристаллохимии. Внедрение задач в семинарские занятия и контрольные работы позволило существенно активизировать учебный процесс, повысить ответственность студентов (и преподавателей), добиться более глубокого понимания и усвоения материала.

В учебной литературе по кристаллохимии и смежным дисциплинам задачи практически отсутствуют, если не говорить о некоторых разделах геометрической кристаллографии, наиболее далеких от химии. Почти все задачи, содержащиеся в настоящем издании, составлены автором и другими преподавателями химического факультета МГУ. Эту работу отнюдь не следует считать завершенной. Очевидно, что многие разделы задачника требуют дальнейшего расширения и усовершенствования; в форме задач можно представить и многие другие разделы курса кристаллохимии. Автор будет благодарен всем, кто пожелает сделать замечания и предложения, которые помогут продолжить создание кристаллохимических задач.

Система используемых в задачнике понятий, терминов, обозначений в основном соответствует той, которая принята в книге П. М. Зоркого и Н. Н. Афоной «Симметрия молекул и кристаллов» (М., Изд-во Моск. ун-та, 1979). В этой книге указана и другая учебная литература, на которую ориентировался автор.

Благодаря компактной форме, в которой представлены задачи, удалось сосредоточить в небольшом объеме довольно обширный материал. Сборник содержит 185 задач; если же учесть, что многие из них даны в нескольких (иногда в нескольких десятках) вариантов, то число задач превышает 700. Следует отметить, что однообразие вариантов часто оказывается лишь внешним, и за видимым сходством кроется значительное различие как в содержании задач, так и в степени их сложности и способах решения.

В задачник включены два приложения: 1) описание некоторых простых кристаллических структур, 2) таблица кристаллохимических радиусов. Рекомендуется пользоваться этими приложениями при решении задач в разделах 4 и 7—11.

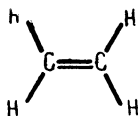
Стиль решения предлагаемых задач может быть весьма различным. Автор, однако, считает необходимым дать важную рекомендацию: как правило, при решении задачи недостаточно указать ответ — этот ответ должен быть обоснован (в письменной форме).

В заключение автор пользуется возможностью принести глубокую благодарность своим учителям чл.-кор. АН СССР М. А. Порай-Кошицу и канд. геол.-мин. наук Ю. Г. Загальской — они не раз принимали живое участие в обсуждении включенных в сборник задач, коллективу лаборатории кристаллохимии химфака МГУ, без поддержки и содействия которого этот задачник не мог бы увидеть свет, и особенно Е. А. Роговой и Л. М. Кунавиной, оказавшим большую помощь при подготовке рукописи.

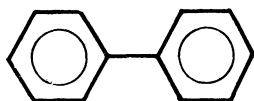
1. ЗАКРЫТЫЕ ОПЕРАЦИИ И ЗАКРЫТЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

1.1. Перечислить симметрические операции, входящие в группу симметрии следующих многогранников: 1) косоугольный параллелепипед, 2) прямой параллелепипед, 3) прямоугольный параллелепипед, 4) тригональная пирамида, 5) тригональная призма, 6) тригональная дипирамида, 7) тетрагональный тетраэдр (тетраэдр, грани которого — равнобедренные треугольники), 8) ромбоэдр (параллелепипед, грани которого — равные ромбы).

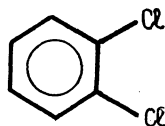
1.2. Перечислить симметрические операции, входящие в группу симметрии следующих плоских молекул (рис. 1): 1) этилен, 2) дифенил, 3) *o*-дихлорбензол, 4) бромбензол, 5) H_2O , 6) $HClO$.



1.2.1



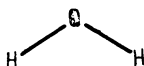
1.2.2



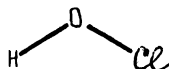
1.2.3



1.2.4



1.2.5



1.2.6

Рис. 1. К задаче 1.2

1.3. Записать матрицы следующих симметрических операций: 1) $2(X)$, 2) $m(Y)$, 3) $\bar{1}$, 4) $4^1(X)$, 5) $4^3(Y)$, 6) $3^1(Z)$, 7) $6^5(Z)$, 8) $(\bar{4})^1(X)$, 9) $(\bar{3})^1(Z)$, 10) $(\bar{6})^5(Z)$. Путем умноже-

ния вектора-столбца на эту матрицу найти координаты точки, в которую в результате данной операции преобразуется точка с координатами x, y, z .

1.4. Каким симметрическим операциям соответствуют следующие матрицы?

$$1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 2) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad 4) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$5) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad 6) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1.5. Найти результат умножения следующих симметрических операций (путем перемножения матриц): 1) $2(X)$ и $2(Z)$, 2) $2(Y)$ и $m(Z)$, 3) $2(Y)$ и $m(Y)$, 4) $2(X)$ и $\bar{1}$, 5) $m(X)$ и $m(Z)$, 6) $m(Y)$ и $\bar{1}$.

1.6. Найти результат умножения следующих симметрических операций (с помощью теоремы об умножении симметрических операций): 1) $m(X)$ и $m(Z)$, 2) $3(Z)$ и $m(X)$, 3) $6(Z)$ и $2(X)$, 4) $4(Z)$ и $m(Z)$, 5) $\bar{6}(Z)$ и $m(X)$, 6) $4(Y)$ и $4(Z)$, 7) $3(X)$ и $3(Y)$.

1.7. Составить таблицы умножения для групп симметрии плоских молекул, перечисленных в задаче 1.2.

1.8. Составить таблицы умножения для групп симметрии объемных фигур, перечисленных в задаче 1.1.

1.9. Какую симметрическую операцию надо добавить к данной совокупности симметрических операций для того, чтобы получилась группа симметрии?

Вариант	Совокупность операций	Вариант	Совокупность операций
1.9.1	$m(X), m(Y), 2(Z)$	1.9.5	$2(X), 2(Y), 1$
1.9.2	$1, \bar{1}, m(Z)$	1.9.6	$6^1, 6^5, 3^1, 3^2, 1$
1.9.3	$1, 2(Z), \bar{2}(Z)$	1.9.7	$1, 3^1, 3^2$
1.9.4	$1, \bar{1}, 2(Z)$	1.9.8	$1, (4)^1, 2$

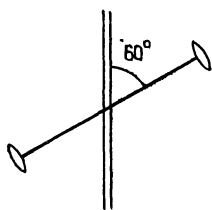
Примечание. В вариантах 1.9.6—1.9.8, подразумевается, что все повороты совершаются вокруг одного и того же направления.

1.10. Являются ли элементами симметрии (циклическими группами) следующие совокупности симметрических операций?

Вариант	Совокупность операций	Вариант	Совокупность операций
1 10.1	$3^1, 3^2, 3^3$	1.10.3	$1, 3^1, 3^2, (\overline{6})^1, (\overline{6})^5, 2$
1 10.2	$(\overline{3})^1, (\overline{3})^2, (\overline{3})^3$	1.10.4	$1, 3^1, 3^2, (\overline{6})^1, (\overline{6})^5, m$

Примечание. Предполагается, что оси всех поворотов совпадают.

1.11. Дорисовать на проекции элементы симметрии, наличие которых вытекает из присутствующих элементов симметрии (рис. 2).



1.11.1



1.11.2



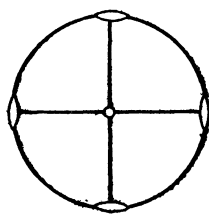
1.11.3



1.11.4



1.11.5



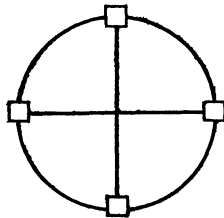
1.11.6



1.11.7



1.11.8



1.11.9

Рис. 2. К задаче 1.11

1.12. Изобразить проекцию элементов симметрии, содержащихся в фигурах, которые перечислены в задаче 1.1.

1.13. Изобразить проекцию элементов симметрии, содержащихся в следующих молекулах: 1) этилен, 2) CHCl_3 , 3) бензол.

1.14. Установить, какие повороты с отражением в плоскости (зеркальные повороты, обозначаемые по Шенфлису) соответствуют следующим поворотам с инверсией: 1) $\bar{1}$, 2) $(\bar{4})^4$, 3) $(\bar{4})^3$, 4) $(\bar{3})^4$, 5) $(\bar{3})^5$, 6) $(\bar{6})^4$, 7) $(\bar{6})^5$.

1.15. Установить, какие повороты с инверсией соответствуют следующим поворотам с отражением в плоскости (зеркальным поворотам): 1) S_2^1 , 2) S_3^1 , 3) S_4^1 , 4) S_6^1 , 5) S_8^1 , 6) S_8^5 .

1.16. Доказать, что если $n=4l$, то $\bar{n}=S_n$, т. е. инверсионные оси эквивалентны зеркально-поворотным осям тех же порядков.

1.17. Доказать, что при $n=4l+2$ справедливо равенство $\bar{n}=S_{n/2}$, т. е. инверсионные оси эквивалентны зеркально-поворотным осям половинного порядка.

1.18. Доказать, что при n -нечетном справедливо равенство $\bar{n}=S_{n/2}$, т. е. инверсионные оси эквивалентны зеркально-поворотным осям удвоенного порядка.

2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

2.1. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии в следующих точечных группах: 1) $2/m$, 2) mmm , 3) 32 , 4) $\bar{3}$, 5) $\bar{3}m$, 6) 422 , 7) $\bar{4}2m$, 8) $4/mmm$, 9) $\bar{6}$, 10) $\bar{6}m2$, 11) 23 , 12) $m\bar{3}$, 13) $\bar{4}3m$, 14) $m\bar{3}m$.

2.2. Определить категорию точечных групп, перечисленных в задаче 2.1.

2.3. Записать символы Шенфлиса для точечных групп, перечисленных в задаче 2.1.

2.4. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии в следующих точечных группах: 1) D_2 , 2) C_{2v} , 3) C_{3v} , 4) S_4 , 5) C_{4h} , 6) D_{5d} , 7) C_{6h} , 8) D_{6h} , 9) T_h , 10) O , 11) I .

2.5. Определить категорию точечных групп, перечисленных в задаче 2.4.

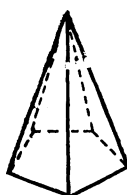
2.6. Записать международные символы точечных групп, перечисленных в задаче 2.4.

2.7¹. Определить группу симметрии (указать международный символ и символ Шенфлиса) следующих многогранников: 1) косоугольный параллелепипед, 2) прямой параллелепипед, 3) прямоугольный параллелепипед, 4) тригональная

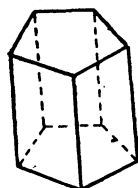
¹ При решении задач 2.7—2.27 желательно показать на чертеже или описать словами расположение элементов симметрии в фигуре или молекуле.

пирамида, 5) тетрагональная пирамида, 6) тригональная призма, 7) тетрагональная призма, 8) тригональная дипирамида, 9) тетрагональная дипирамида, 10) куб, 11) октаэдр, 12) правильный тетраэдр, 13) тетрагональный тетраэдр (тетраэдр, грани которого — равные равнобедренные треугольники), 14) «ромбический» тетраэдр (грани которого — равные разносторонние треугольники), 15) ромбоэдр (параллелепипед, грани которого — равные ромбы).

2.8. Определить группу симметрии следующих многогранников с осями пятого порядка (рис. 3): 1) пентагональная пирамида, 2) пентагональная призма, 3) правильный додекаэдр, 4) правильный икосаэдр.

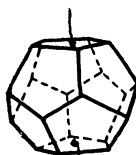


2.8.1



2.8.2

2.9. Определить симметрию тела, полученного вращением равнобедренного треугольника 1) вокруг боковой стороны, 2) вокруг основания.



2.8.3



2.8.4

Рис. 3. К задаче 2.8

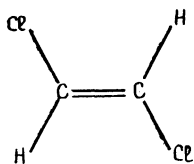
2.10. Какова симметрия 1) бабочки, 2) трехлопастного пропеллера, 3) кирпича, 4) полумесяца, 5) гантели, 6) бублика, 7) рюмки?

2.11. Определить группу симметрии фигур, образующихся при сечении следующих многогранников:

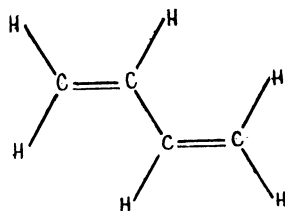
Вариант	Многогранник	Сечение проведено
2.11.1	тригональная пирамида	через высоту и боковое ребро
2.11.2	тригональная пирамида	через высоту параллельно стороне основания
2.11.3	тетрагональная дипирамида	через высоту и боковое ребро
2.11.4	тетрагональная дипирамида	через высоту параллельно стороне основания
2.11.5	октаэдр	через плоскость симметрии (два решения)

2.12. Определить точечную группу симметрии следующих плоских молекул (рис. 4): 1) этилен, 2) 1,2-дихлорэтилен, 3) хлорэтилен, 4) бутадиев, 5) димер муравьиной кислоты, 6) флороглюцин (1,3,5-триоксибензол).

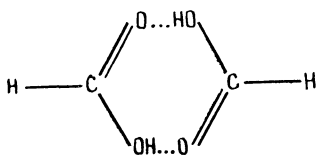
2.13. Определить точечную группу симметрии плоских молекул конденсированных ароматических углеводородов, изображенных на рис. 5: 1) нафталин, 2) фенантрен, 3) пирен, 4) трифенилен¹, 5) хризен, 6) коронен.



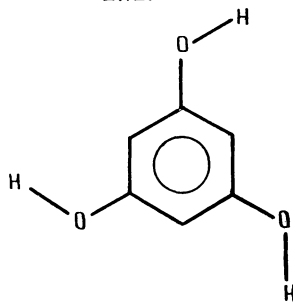
2.12.2



2.12.4



2.12.5



2.12.6

Рис. 4. К задаче 2.12

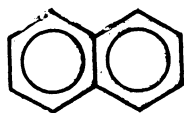
2.14. Определить точечную группу симметрии плоских молекул производных бензола и нафталина: 1) хлорбензол, 2) 1,2-дихлорбензол (*o*-дихлорбензол), 3) 1,3-дихлорбензол (*m*-дихлорбензол), 4) 1,4-дихлорбензол (*p*-дихлорбензол), 5) 1,2,4,5-тетрахлорбензол, 6) 1-хлорнафталин, 7) 1,2-дихлорнафталин, 8) 1,4-дихлорнафталин, 9) 1,5-дихлорнафталин.

2.15. Какова симметрия молекулы 1,8-диинданафталина, в которой атомы I отклоняются от средней плоскости молекулы в разные стороны (из-за стерических затруднений)?

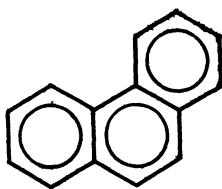
2.16. Какова симметрия молекулы дифенила $C_6H_5-C_6H_5$ в кристалле, где она имеет плоское строение, и в газе, где в результате поворота вокруг ординарной связи плоскости молекул образуют угол $\sim 42^\circ$?

2.17. Определить точечную группу плоских гетероциклических молекул, изображенных на рис. 6: 1) пиридин (за счет

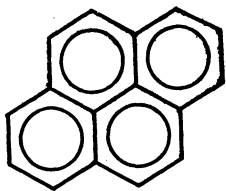
¹ В действительности в молекуле трифенилена периферийные бензольные кольца слегка выведены из плоскости центрального кольца.



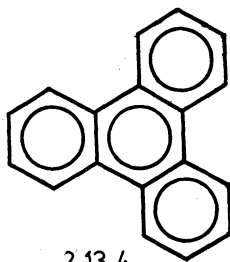
2.13.1



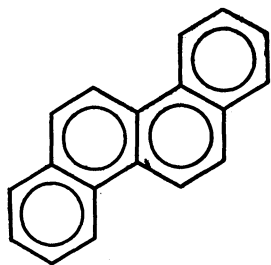
2.13.2



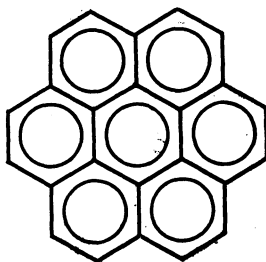
2.13.3



2.13.4

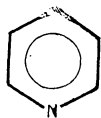


2.13.5

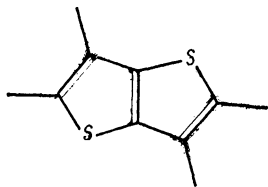


2.13.6

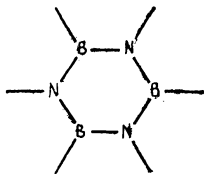
Рис. 5. К задаче 2.13



2.17.1



2.17.2



2.17.3

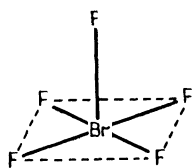
Рис. 6. К задаче 2.17

сопряжения связи в кольце выравнены подобно тому, как это происходит в молекуле бензола), 2) тиофен, 3) боразол.

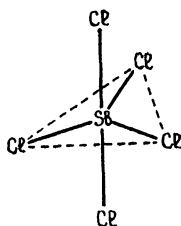
2.18. Какова симметрия молекулы CO и линейной молекулы CO_2 ?

2.19. Какова симметрия 1) плоской квадратной молекулы XeF_4 , 2) линейной молекулы XeF_2 ?

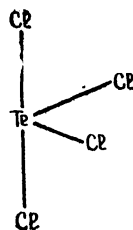
2.20. Определить точечную группу симметрии следующих молекул (рис. 7): 1) BrF_5 (тетрагональная пирамида), 2) SbCl_5 (тригональная дипирамида), 3) TeCl_4 (расположение двух связей близко к линейному, две другие связи $\text{Te}-\text{Cl}$ лежат в перпендикулярной плоскости), 4) ферроцен (пентагональная антипризма), 5) SF_6 (октаэдр), 6) XeO_2F_4 (гипотетическая молекула, которая по форме должна быть близка к октаэдру).



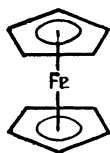
2.20.1



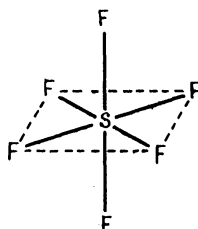
2.20.2



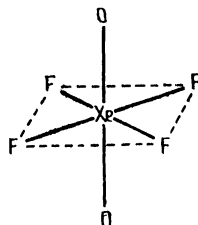
2.20.3



2.20.4



2.20.5



2.20.6

Рис. 7. К задаче 2.20

2.21. Определить точечную группу симметрии следующих молекул: 1) метан CH_4 , 2) хлористый метил CH_3Cl , 3) хлористый метилен CH_2Cl_2 , 4) хлороформ CHCl_3 , 5) *транс*-дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

2.22. Углеродный скелет молекулы углеводорода $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (фотодимер баскетена) показан на рис. 8. Какова симметрия этой молекулы?

2.23. Какова симметрия иона $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, в котором Nb находится в центре октаэдра, атомы F — в вершинах этого октаэдра, а атом O — над центром одной из треугольных граней?

2.24. Какова симметрия молекулы IF_7 , имеющей форму правильной пентагональной дипирамиды, в центре которой располагается атом I, а по вершинам — атомы F?

2.25. Определить точечную группу симметрии молекулы ацетилацетоната бериллия (рис. 9), считая, что все 4 связи Be—O одинаковы, и пренебрегая различием связей C—O и C=O, C=C и C—C (в металлоцикле).

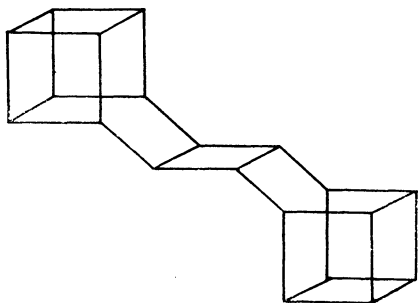


Рис. 8. К задаче 2.22

2.26. Определить точечную группу симметрии следующих молекул (рис. 10): 1) N_2H_4 , 2) P_4O_6 , 3) B_4H_{10} , 4) B_5H_9 , 5) анион $V_3H_8^{2-}$

2.27. Определить точечную группу симметрии следующих кластеров (рис. 11): 1) анион $Re_2Cl_8^{2-}$, 2) анион $Re_3Cl_{12}^{3-}$, 3) катион $Mo_6Cl_8^{4+}$.

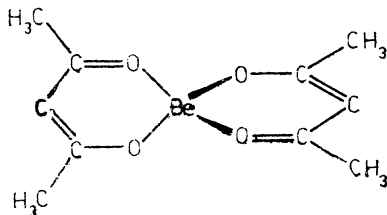
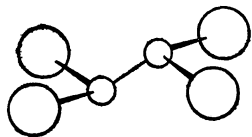


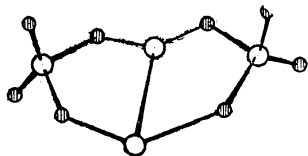
Рис. 9. К задаче 2.25

2.28. Перечислить подгруппы, входящие в следующие точечные группы: 1) $mm2$, 2) $3m$, 3) 422 , 4) $\bar{4}2m$, 5) $\bar{3}m$, 6) $\bar{6}m2$, 7) $6/m$, 8) $12/m$, 9) $m\bar{3}$, 10) $\bar{4}3m$, 11) 432 , 12) $m\bar{5}$.

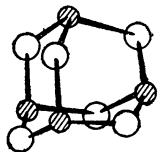
2.29. Записать символ точечной группы минимального порядка, включающей элементы симметрии: 1) две взаимно перпендикулярные оси 2, 2) оси 2, пересекающиеся под углом 60° , 3) оси 2, пересекающиеся под углом 12° , 4) оси 2, пересекающиеся под углом 13° , 5) оси 2, пересекающиеся под углом 14° , 6) две взаимно перпендикулярные плоскости m , 7) плоскости m , пересекающиеся под углом 45° , 8) ось 2 и плоскость m , пересекающиеся под углом 30° , 9) ось 2 и плоскость m , пересекающиеся под углом 40° , 10) ось 2 и плоскость m , пересекающиеся под углом 80° , 11) ось 2 и плоскость m , пересекающиеся под углом 81° , 12) оси 2 и $\bar{2}$, пере-



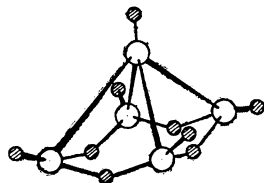
2.26.1



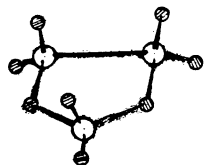
2.26.3



2.26.2

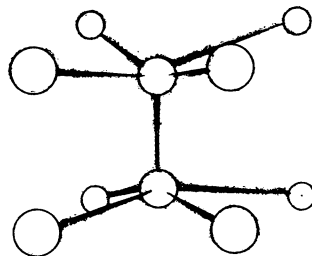


2.26.4

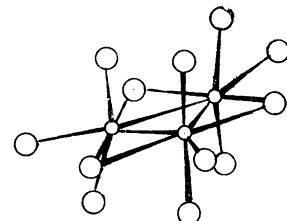


2.26.5

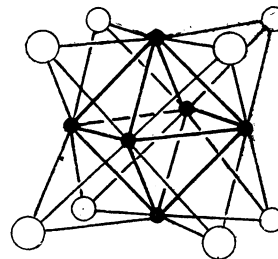
Рис. 10. К задаче 2.26



2.27.1



2.27.2



2.27.3

Рис. 11. К задаче 2.27

секающиеся под углом 30° , 13) оси 2 и $\bar{2}$, пересекающиеся под углом 36° , 14) две оси 3, 15) две оси 4, 16) две оси 5, 17) две оси 6, 18) три плоскости m .

2.30. Определить точечную группу тел, которые можно получить, рассекая плоскостью на две равные части 1) тетрагональную призму, 2) тригональную призму, 3) тетраэдр, 4) куб.

3. СИСТЕМЫ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПОЗИЦИЙ В ТОЧЕЧНЫХ ГРУППАХ. ИЗОЭДРЫ

3.1. Для следующих точечных групп перечислить и изобразить на проекции возможные типы систем эквивалентных позиций, определить кратность позиций: 1) C_{2h} , 2) C_{2v} , 3) D_2 , 4) S_3 , 5) S_6 , 6) C_{4v} , 7) C_{5h} , 8) D_{2d} , 9) D_{3d} .

3.2. Для систем позиций, найденных в задаче 3.1, записать координаты точек.

3.3. Для групп, перечисленных в задаче 3.1, записать полный перечень симметрических операций (в соответствии с общей системой эквивалентных позиций).

3.4. Для следующих групп высшей категории перечислить возможные типы систем эквивалентных позиций и дать их пространственное изображение, определить кратность позиций: 1) 23 , 2) $m\bar{3}$, 3) $\bar{4}3m$, 4) $m\bar{3}m$.

3.5. Расположение атомов А и В в гипотетической молекуле A_xB_y симметрии S указано в таблице. Какова формула молекулы, если атомы каждого сорта занимают только одну систему эквивалентных позиций?

Вариант	S	Расположение атомов	
		А	В
3.5.1	$mm2$	на плоскости m	в общей позиции
3.5.2	222	на оси 2	в общей позиции
3.5.3	32	на осях 2	в общей позиции
3.5.4	$4mm$	на оси 4	в общей позиции
3.5.5	422	на осях 2	в общей позиции
3.5.6	$\bar{4}2m$	на осях 2	на плоскостях m
3.5.7	$\bar{4}2m$	на плоскостях m	в особой точке оси $\bar{4}$
3.5.8	$4/mmm$	на осях 2	на оси 4
3.5.9	$\bar{6}m2$	на осях 2	в общей позиции
3.5.10	$\bar{6}m2$	на осях 2	на оси $\bar{6}$
3.5.11	$\bar{6}m2$	на плоскости m	на оси $\bar{6}$
3.5.12	$\bar{3}m$	на осях 2	в общей позиции
3.5.13	$\bar{10}m2$	на осях 2	на оси $\bar{10}$
3.5.14	$\bar{4}3m$	на осях 3	на осях $\bar{4}$
3.5.15	$\bar{4}3m$	на осях 3	в особой точке оси $\bar{4}$
3.5.16	$\bar{4}3m$	на плоскостях m	на осях $\bar{4}$
3.5.17	$m\bar{3}m$	на осях 4	в центре инверсии
3.5.18	$m\bar{3}m$	на осях 3	в центре инверсии
3.5.19	$m\bar{3}m$	на осях 3	на осях 4
3.5.20	$m\bar{5}$	на осях 3	на осях 5

3.6. Какое минимальное число атомов может входить в гипотетические молекулы симметрии 1) 1, 2) $\bar{1}$, 3) 2, 4) m , 5) $2/m$, 6) $mm2$, 7) 222 , 8) mmm , 9) 3, 10) $\bar{3}$, 11) $3m$, 12) 32 , 13) $\bar{3}m$, 14) $\bar{4}$, 15) $\bar{4}2m$, 16) 6, 17) $6/m$, 18) $6mm$, 19) 622 , 20) $\bar{6}$, 21) $\bar{6}m2$, 22) $6/mmm$.

3.7. Какое минимальное число граней может содержаться в замкнутых многогранниках, которые имеют симметрию, указанную в предыдущей задаче?

3.8. Какой может быть симметрия замкнутого 1) четырехгранника, 2) пятигранника?

3.9. Какой может быть симметрия молекулы, образованной 1) тремя одинаковыми атомами, 2) четырьмя одинаковыми атомами, 3) пятью одинаковыми атомами?

3.10. Какой может быть симметрия молекул состава 1) AB_2 , 2) A_2B_2 , 3) A_2B_3 ?

4. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ. ТИПЫ РЕШЕТОК

4.1. Определить тип решетки, если проекция элементарной ячейки имеет вид, показанный на рис. 12. В случаях 4.1.1—4.1.6 ячейка имеет форму куба, в остальных случаях — форму призмы, боковое ребро которой перпендикулярно к плоскости проекции.

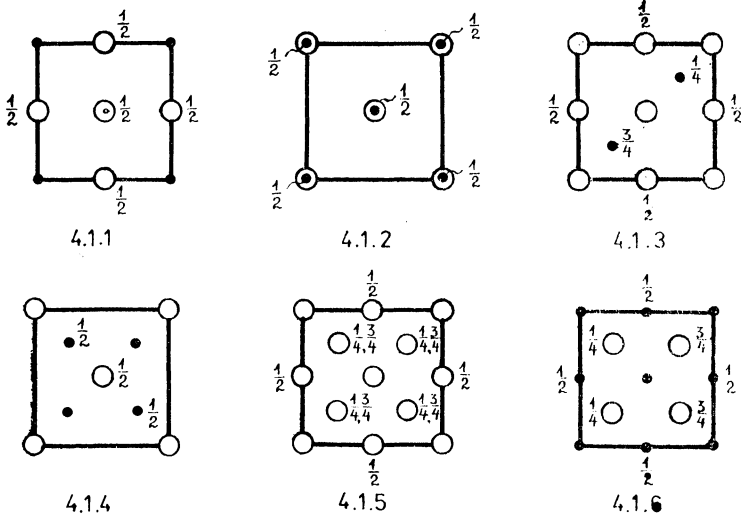
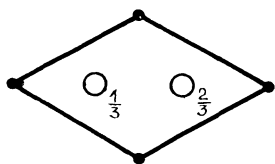
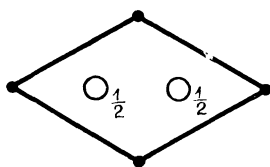


Рис. 12. К задаче 4.1 (часть 1)

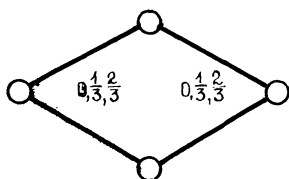
4.2. В кристаллической структуре, содержащей атомы элементов А и В, атом А располагается в начале координат. Известен тип решетки и координаты некоторых атомов В (один



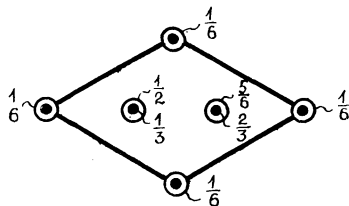
4.1.7



4.1.8

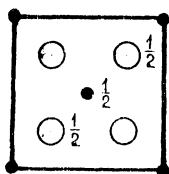


4.1.9

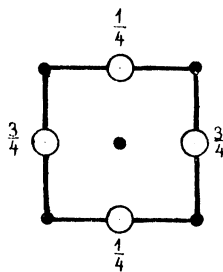


4.1.10

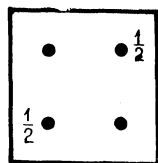
Рис. 12. К задаче 4.1 (часть 2)



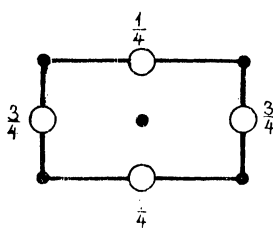
4.1.11



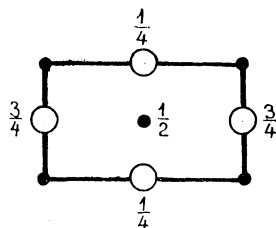
4.1.12



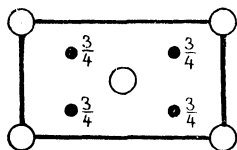
4.1.13



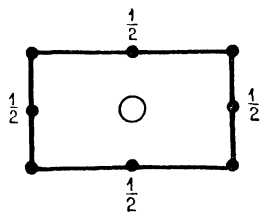
4.1.14



4.1.15



4.1.16



4.1.17

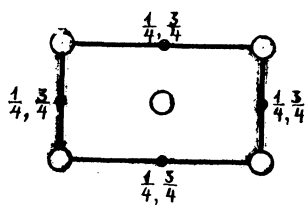
Рис. 12. К задаче 4.1 (часть 3)

из вариантов, приведённых в таблице). Размножив атомы действием трансляции, изобразить проекцию ячейки. Параметры ячейки в пределах ограничений, налагаемых типом решетки, выбрать произвольно.

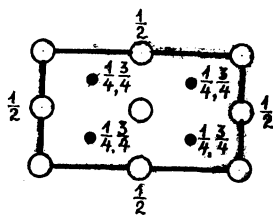
Вариант	Решетка	Координаты атомов В
4.2.1	кубич. P	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
4.2.2	кубич. I	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$
4.2.3	кубич. F	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
4.2.4	гексагон. P	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$
4.2.5	гексагон. R	$0 0 \frac{1}{4}$
4.2.6	тетрагон. P	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
4.2.7	тетрагон. I	$0 0 \frac{1}{2}$
4.2.8	ортогон. P	$\frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$
4.2.9	ортогон. I	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
4.2.10	ортогон. F	$0 0 \frac{1}{2}$
4.2.11	ортогон. C	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0, \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$
4.2.12	монокл. P	$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}, \frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$
4.2.13	монокл. B	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
4.2.14	трикл. P	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

4.3. Определить тип решетки, примитивной параллелепипед который имеет приведенные ниже характеристики (атомы располагаются только в вершинах этого параллелепипеда), изобразить проекцию элементарной ячейки.

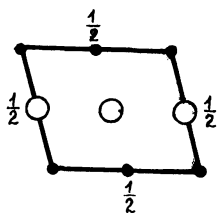
Вариант	Вид основания параллелепипеда	Относительное расположение верхнего и нижнего оснований	
4.3.1	квадрат	одна из вершин верхнего основания проектируется в центр нижнего основания	
4.3.2	квадрат		
4.3.3	ромб с острым углом } $\varphi \neq 60^\circ$	боковые ребра перпендикулярны плоскости основания	
4.3.4			ромб с $\varphi = 60^\circ$
4.3.5			ромб с $\varphi \neq 60^\circ$
4.3.6			ромб с $\varphi = 60^\circ$
4.3.7			прямоугольник
4.3.8	прямоугольник	одна из вершин верхнего основания проектируется в центр нижнего основания	
		произвольное расположение	



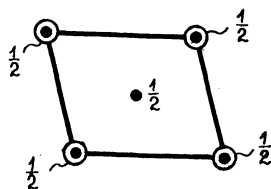
4.1.18



4.1.19



4.1.20



4.1.21

Рис. 12. К задаче 4.1. (часть 4)

4.4. Прimitivesкий параллелепипед повторяемости имеет линейные параметры a_1 , a_2 , a_3 и угловые параметры α_1 , α_2 , α_3 (α_1 — угол между a_2 и a_3 , α_2 — между a_1 и a_3 , α_3 — между a_1 и a_2). На значения параметров наложены ограничения, приведенные в таблице. Атомы располагаются только в вершинах этого параллелепипеда. Определить тип решетки и изобразить проекцию элементарной ячейки.

Вариант	Ограничения, налагаемые на параметры параллелепипеда
4.4.1	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$
4.4.2	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 \neq 90^\circ$

4.5. Определить тип решетки, которая возникает при растяжении следующих структур (описание структур см. в приложении). Нарисовать проекции элементарных ячеек деформированных структур.

Вариант	Деформируемая структура	Направление растяжения (в ячейке)
4.4.1	α -Po	диагональ грани
4.4.2	α -Po	объемная диагональ
4.4.3	α -Fe	координатная ось
4.4.4	α -Fe	диагональ грани
4.4.5	Cu	координатная ось
4.4.6	Cu	диагональ грани
4.4.7	Cu	объемная диагональ
4.4.8	Cu ₃ Au	диагональ грани
4.4.9	Cu ₃ Au	объемная диагональ
4.4.10	CuAu	координатная ось X
4.4.11	CuAu	диагональ грани XY
4.4.12	CsCl	координатная ось
4.4.13	CsCl	диагональ грани
4.4.14	ReO ₃	диагональ грани
4.4.15	ReO ₃	объемная диагональ

4.6. Определить тип решетки β -олова, структура которого представляет собой сжатую вдоль координатной оси структуру алмаза. Изобразить проекцию элементарной ячейки.

4.7. В ячейке, имеющей форму куба, координаты атома А $x=y=z=\frac{1}{4}$, координаты атома В $x=y=z=\frac{3}{4}$. Определить тип решетки, если атомы А и В 1) одинаковые, 2) разные.

4.8. Почему нет смысла отдельно рассматривать «биклинную» («диклинную») решетку?

4.9. Доказать, что не может существовать а) элементарная ячейка, у которой центрированы две пары граней, б) базоцентрированная кубическая ячейка.

4.10. В гексагональной примитивной решетке выбрать ортогональный параллелепипед повторяемости минимального объема. Выразить его параметры через параметры элементарной ячейки.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ОТ ИХ СИММЕТРИИ

5.1. Монокристалл обточен в форме шара. Как изменится его форма при нагревании, если он относится к 1) кубической, 2) гексагональной, 3) тетрагональной, 4) ортогональной, 5) моноклинной, 6) триклинной сингонии?

5.2. Характеристическая поверхность, описывающая электропроводность пироэлектрического кристалла, имеет вид эллипсоида вращения. Какую точечную группу может иметь кристалл? Может ли кристалл, изотропный в отношении электропроводности, проявить пироэффект?

5.3. Почему у кубических кристаллов невозможен пироэффект?

5.4. Какие изоэдры могут встречаться только в группах симметрии, допускающих пироэффект?

5.5. Почему наличие в кристалле пироэффекта заставляет предполагать и наличие пьезоэффекта, но не наоборот?

5.6. Какими из следующих свойств: пироэффект, пьезоэффект, оптическая активность, — обладают кристаллы кварца (точечная группа симметрии 32)?

5.7. Какими из следующих свойств: пироэффект, пьезоэффект, оптическая активность, — обладают кристаллы, имеющие симметрию 1) C_2 , 2) D_2 , 3) C_{3v} , 4) T_d ?

5.8. Считая, что внешняя форма кристалла правильно передает его истинную симметрию, установить, какими из следующих свойств: пироэффект, пьезоэффект, оптическая активность, — могут обладать кристаллы, имеющие форму 1) косоугольного параллелепипеда, 2) ромбоэдра, 3) тригональной дипирамиды, 4) тригональной пирамиды (с моноэдром), 5) тригонального скаленоэдра, 6) тригонального трапецоэдра?

5.9. Изобразить гномостереографические проекции двух энантиоморфных 1) ромбических тетраэдров, 2) тригональных трапецоэдров, 3) пентагон-тритетраэдров.

5.10. Определить симметрию кристалла, для которого известны следующие данные:

Вариант	Сингония	Симметрия дифракционной картины	Наличие особых свойств		
			пироэф-фект	пьезо-эффект	оптичес-кая актив-ность
5.10.1	ортогон. тетрагон. гексагон. кубич.		+		
5.10.2			+		+
5.10.3			+		+
5.10.4				+	+
5.10.5		$2/m$		+	
5.10.6		$m\bar{3}m$		+	
5.10.7		$\bar{3}m$	+		
5.10.8		$6/mmm$	+		

Примечания: 1) если в одном из трех правых столбцов нет знака +, то это указывает не на отсутствие соответствующего свойства, а на отсутствие сведений;

2) если симметрию нельзя установить однозначно, нужно указать две или несколько возможных точечных групп.

5.11. Как с помощью изучения пирро- и пьезоэлектрических свойств можно различить кристаллы симметрии $4/m$, 422 , $4mm$?

5.12. Характеристическая поверхность, описывающая электропроводность пьезоэлектрического кристалла, имеет вид эллипсоида вращения. Какой может быть симметрия кристалла?

5.13. Пьезоэлектрический оптически активный кристалл имеет изотропную электропроводность. Определить его симметрию.

5.14. Оптически одноосные кристаллы обнаруживают пирроэффект и вращают плоскость поляризации. Какой может быть их симметрия?

5.15. В поляризационном микроскопе при скрещенных николях кристаллы остаются темными при любых положениях столика. Вместе с тем обнаруживается пьезоэффект и оптическая активность. Какова симметрия кристаллов?

5.16. Какие точечные группы средней категории допускают одновременно пьезоэффект и оптическую активность и исключают возможность пирроэффекта?

5.17. Вывести вид матрицы пьезоэффекта для следующих точечных групп: 1) 2 (установка 121, т. е. ось 2 параллельна оси Y), 2) 222 , 3) m (установка $11m$, т. е. плоскость симметрии перпендикулярна оси Z), 4) m (установка $1m1$, т. е. плоскость симметрии перпендикулярна оси Y), 5) $mm2$, 6) 4 , 7) $\bar{4}2m$, 8) 422 , 9) $4mm$, 10) 3 , 11) 32 , 12) $3m$, 13) 6 , 14) $\bar{6}$.

5.18. Показать, что матрицы пьезоэффекта для точечных групп 6 , 622 и $6mm$ имеют тот же вид, что и для точечных групп 4 , 422 и $4mm$ соответственно.

5.19. Доказать, что кристаллы симметрии 432 не могут обладать пьезоэффектом.

5.20. Показать, что кристаллы симметрии $\bar{4}3m$ и 23 имеют одинаковый вид матрицы пьезоэффекта. Найти вид матрицы.

5.21. Как, изучая пьезоэлектрические свойства, различить кристаллы симметрии 222 , $\bar{4}2m$, $43m$?

6. ОТКРЫТЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

6.1. Перечислить элементы симметрии, входящие в группы симметрии бесконечных цепей, которые изображены на рис. 13. Предполагается, что каждый треугольник, изображенный на рисунке, имеет две различающиеся стороны — светлую и закрашенную.

6.2. Найти элементы симметрии, присутствие которых с необходимостью вытекает из наличия следующих элементов симметрии (буквы X , Y , Z — обозначения ортогональных осей координат; в случае оси 2 или 2_1 они указывают на параллельность по отношению к соответствующей оси координат, а в случае плоскости зеркального или скользящего отраже-

ния — на перпендикулярность к соответствующей оси координат): 1) $2(X)$ и $2_1(Y)$ (оси пересекаются), 2) $2(X)$ и $2_1(Y)$ (оси скрещиваются), 3) $2_1(X)$ и $2_1(Z)$ (оси пересекаются), 4) $2_1(X)$ и $2_1(Z)$ (оси скрещиваются), 5) $m(X)$ и $b(Z)$, 6) $m(X)$ и $c(Y)$, 7) $m(X)$ и $n(Y)$, 8) $b(X)$ и $a(Y)$, 9) $b(X)$ и $c(Y)$, 10) $b(X)$ и $n(Y)$, 11) $c(X)$ и $c(Y)$, 12) $c(X)$ и $b(Z)$, 13) $d(X)$ и $d(Y)$, 14) $2(X)$ и $b(X)$, 15) $2_1(X)$ и $b(X)$, 16) $2(X)$ и $n(X)$, 17) $2(X)$ и $m(Y)$ (ось не лежит в плоскости), 18) $2_1(X)$ и $m(Y)$ (ось лежит в плоскости), 19) $2(X)$ и $n(Y)$ (ось не лежит в плоскости), 20) $2(X)$ и $b(Z)$ (ось лежит в плоскости), 21) $2(Z)$ и $d(X)$ (ось не лежит в плоскости), 22) $2_1(X)$ и $b(Z)$ (ось не лежит в плоскости), 23) $\bar{1}$ и 2 (центр не лежит на оси), 24) $\bar{1}$ и 2_1 (центр лежит на оси), 25) $\bar{1}$ и m (центр не лежит на плоскости), 26) $\bar{1}$ и b (центр лежит на плоскости), 27) $\bar{1}$ и b (центр не лежит на плоскости), 28) $\bar{1}$ и n (центр лежит на плоскости).



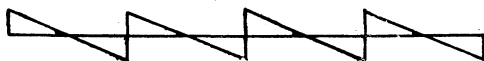
6.1.1



6.1.2



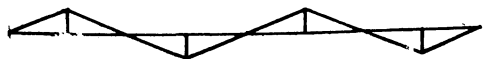
6.1.3



6.1.4



6.1.5



6.1.6

Рис. 13. К задаче 6.1

6.3. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии перпендикулярной трансляции на следующие оси:

1) 3, 2) $\bar{3}$, 3) 4_3 , 4) $\bar{4}$, 5) 6, 6) 6_3 , 7) 6_4 , 8) $\bar{6}$.

6.4. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие оси: 1) 2_1 ,

2) 3_1 , 3) $\bar{6}$.

6.5. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие плоскости скользящего отражения: 1) b , 2) n .

6.6. Найти элементы симметрии, которые возникают при сочетании плоскостей m и c , пересекающихся под углом 1) 45° , 2) 60° , 3) 30° .

6.7. Найти элементы симметрии, которые возникают при сочетании плоскостей n и c , пересекающихся под углом 1) 45° , 2) 60° , 3) 30° .

7. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

7.1. Изобразить элементы симметрии (в пределах одной элементарной ячейки), присутствие которых вытекает из наличия элементов, показанных на рис. 14. Записать символ соответствующей пространственной группы.

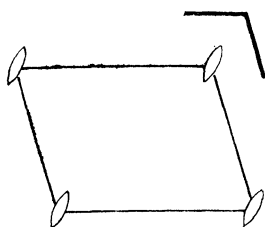
7.2. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии в следующих пространственных группах (не пользуясь таблицами пространственных групп). Нанести на этот рисунок точки, представляющие собой общую систему эквивалентных позиций и записать их координаты; сделать то же самое для всевозможных частных позиций.

Вариант	Пр. группа	Вариант	Пр. группа	Вариант	Пр. группа
7.2.1	$P2_1/m$	7.2.13	$Pbcm$	7.2.25	$P4mm$
7.2.2	$P2/c$	7.2.14	$Pmmn$	7.2.26	$P4/m$
7.2.3	$Pmc2_1$	7.2.15	$Pbcn$	7.2.27	$I4$
7.2.4	$Pba2$	7.2.16	$Pbam$	7.2.28	$P3$
7.2.5	$Pnc2'$	7.2.17	$Ibam$	7.2.29	$P3_1$
7.2.6	$Ccc2$	7.2.18	$Cmcm$	7.2.30	$P6$
7.2.7	$Ama2$	7.2.19	$Cmma$	7.2.31	$P6_1$
7.2.8	$Iba2$	7.2.20	$Ibca$	7.2.32	$P6_2$
7.2.9	$P2_12_12_1$	7.2.21	$Fmmm$	7.2.33	$P6_3$
7.2.10	$C222$	7.2.22	$P4$	7.2.34	$P6/m$
7.2.11	$Pbca$	7.2.23	$P4_1$	7.2.35	$P6$
7.2.12	$Pnna$	7.2.24	$P4_2$	7.2.36	$P321$

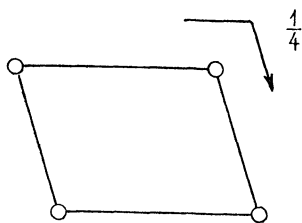
7.3. Кристаллическая структура A_xB_y описывается одной из перечисленных в таблице пространственных групп. Атомы А занимают систему общих позиций, атомы В — систему част-

ных позиций. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии и атомов в элементарной ячейке и определить отношение x/y .

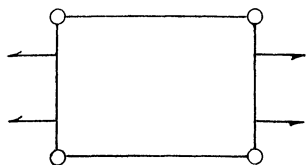
Вариант	Пр. группа	Вариант	Пр. группа
7.3.1	$Pmc2_1$	7.3.3	$Pba2$
7.3.2	$Pmn2_1$	7.3.4	$Pcc2$



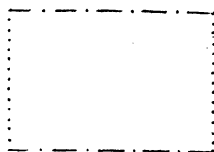
7.1.1



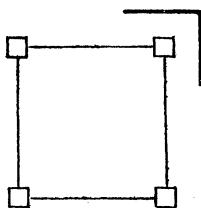
7.1.2



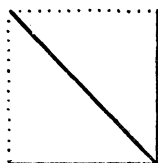
7.1.3



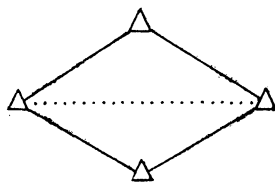
7.1.4



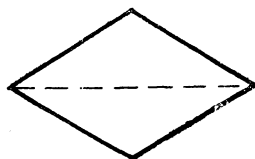
7.1.5



7.1.6



7.1.7



7.1.8

Рис. 14. К задаче 7.1

7.4. Определить возможную симметрию позиции в следующих пространственных группах (не пользуясь таблицами пространственных групп):

Вариант	Пр. группа	Вариант	Пр. группа	Вариант	Пр. группа
7.4.1	$P2_1/m$	7.4.6	$Pbca$	7.4.11	$P\bar{4}2c$
7.4.2	$P2/a$	7.4.7	$Pnna$	7.4.12	$P6_2$
7.4.3	$P2_1/a$	7.4.8	$P4$	7.4.13	$P6_3$
7.4.4	Pca	7.4.9	$P\bar{4}$	7.4.14	$P\bar{6}$
7.4.5	$I2_12_12_1$	7.4.10	$P4/m$	7.4.15	$P6/m$

7.5. Кристаллическая структура AB_2 описывается одной из перечисленных в таблице пространственных групп. Задано также число формульных единиц в ячейке (Z). Изобразить на проекции расположение элементов симметрии и определить возможную симметрию позиции атомов А и В.

Вариант	Пр. группа	Z	Вариант	Пр. группа	Z
7.5.1	$P2/a$	2	7.5.5	$P\bar{4}2_1m$	2
7.5.2	$Pnn2$	2	7.5.6	$P\bar{4}2_1m$	4
7.5.3	$Pm\bar{3}m$	4	7.5.7	$P4_2/mnm$	2
7.5.4	$Pnnn$	4	7.5.8	$P4_2/mnm$	8

7.6. Почему уже из данных начальной стадии рентгеноструктурного исследования (пространственная группа $P2_1/a$, $Z=2$) вытекает, что молекула бифенила $C_6H_5-C_6H_5$ в кристалле плоская (в отличие от газовой фазы)?

7.7. Определить симметрию позиции атома в структуре α -Fe. Какой станет эта симметрия при деформации структуры 1) вдоль оси 4, 2) вдоль оси 3, 3) вдоль оси 2?

7.8. Определить симметрию позиции атома в структуре Mg. Какой станет эта симметрия при деформации структуры вдоль одной из диагоналей основания гексагональной ячейки?

7.9. Как изменится симметрия позиции атомов в структурах двух модификаций ZnS (сфалерита и вюрцитита) при деформации структур вдоль оси 3?

7.10. Вещество состава АВ имеет кристаллическую структуру с симметрией $Pn\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки: $a=10,0$ А, $b=2,0$ А, $c=5,0$ А. Координаты атомов: А $x=0$, $y=1/2$, $z=1/5$; В $x=y=z=0$. Изобразить расположение атомов в ячейке и рассчитать кратчайшее расстояние между атомами А и В.

7.11. Структура марказита FeS_2 имеет симметрию $Pn\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки: $a=4,436$ А, $b=5,414$ А, $c=$

$=3,381 \text{ \AA}$. Координаты атомов: Fe $x=y=z=0$, S $x=0,200$, $y=0,378$, $z=0$. Изобразить расположение атомов в элементарной ячейке и рассчитать кратчайшие расстояния Fe—S, S—S и Fe—Fe.

7.12. Структура PdCl_2 имеет симметрию $Pn\bar{n}m$. Параметры элементарной ячейки: $a=3,81 \text{ \AA}$, $b=11,0 \text{ \AA}$, $c=3,34 \text{ \AA}$. Координаты атомов: Pd $x=y=0$, $z=1/2$; Cl $x=0,173$, $y=0,132$, $z=0$. Изобразить расположение атомов в элементарной ячейке и рассчитать кратчайшие расстояния Pd—Cl и Pd—Pd.

7.13. Ячейка имеет форму куба. Атомы А располагаются в вершинах ячейки, атом В — в произвольной точке. Какова пространственная группа структуры, если атомы А и В 1) одинаковые, 2) разные?

8. ЧИСЛО ФОРМУЛЬНЫХ ЕДИНИЦ В ЯЧЕЙКЕ. ПЛОТНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

8.1. Определить число формульных единиц в ячейке (Z) для структур, описанных в приложении.

8.2. Кратчайшее межатомное расстояние в одной из модификаций стронция равно $4,18 \text{ \AA}$ (структурный тип α -железа). Определить плотность кристаллов.

8.3. Найти отношение плотности алмаза и графита, если параметр кубической ячейки алмаза $3,56 \text{ \AA}$, а параметры гексагональной решетки графита: $a=2,46$, $c=6,7 \text{ \AA}$. Структурные типы алмаза и графита считать известными.

8.4. Параметр кубической ячейки сфалерита ZnS равен $5,41 \text{ \AA}$. Найти плотность кристаллов, считая структурный тип известным.

8.5. В кубических кристаллах CsCl расстояние Cs—Cl равно $3,46 \text{ \AA}$. Определить плотность кристаллов, считая структурный тип известным.

8.6. Определить плотность кубических кристаллов SrCl_2 (структурный тип флюорита), если расстояние Sr—Cl равно $3,02 \text{ \AA}$.

8.7. Параметры гексагональной ячейки кристаллов MnBi : $a=4,26$, $c=6,12 \text{ \AA}$ (структурный тип NiAs). Определить плотность.

8.8. Кристаллы хлорида ртути имеют плотность $5,44 \text{ г/см}^3$. Установить, является этот хлорид каломелью Hg_2Cl_2 или сулемой HgCl_2 , если параметры тетрагональной ячейки каломели: $a=4,47$, $c=10,89 \text{ \AA}$, $Z=2$; параметры ортогональной ячейки сулемы $a=5,96$, $b=12,74$, $c=4,32 \text{ \AA}$, $Z=4$.

8.9. Кубическая модификация HgS имеет параметр ячейки $5,84 \text{ \AA}$, $Z=4$; для гексагональной модификации $a=4,16$, $c=9,54 \text{ \AA}$, $Z=3$. Каковую модификацию представляют собой кристаллы HgS , если их плотность $7,73 \text{ г/см}^3$?

8.10. Предельный углеводород имеет плотность $0,93 \text{ г/см}^3$ и следующие параметры ортогональной решетки: $a=7,452$,

$b = 4,965$, $c = 81,60$ Å. Полагая, что ячейка содержит 4 молекулы, найти формулу углеводорода.

8.11. Параметры моноклинной ячейки галогенида меди: $a = 6,85$, $b = 6,70$, $c = 3,30$ Å, $\gamma = 121^\circ$, $Z = 2$. Плотность равна $3,44$ г/см³. Определить формулу галогенида.

8.12. Параметры ортогональной ячейки одной из селитр: $a = 5,13$, $b = 9,17$, $c = 6,45$ Å, $Z = 4$; плотность $2,109$ г/см³. Определить какая это селитра — чилийская (KNO_3), индийская (NaNO_3) или английская (NH_4NO_3).

8.13. Кристаллы бромзамещенного бензола имеют состав $\text{C}_6\text{H}_{3-x}\text{Br}_x$. Найти x , если плотность кристаллов $2,26$ г/см³, а параметры моноклинной ячейки $a = 15,46$, $b = 5,80$, $c = 4,11$ Å, $\gamma = 112,5^\circ$, $Z = 2$.

8.14. Параметры моноклинной ячейки галогенида меди: $a = 7,18$, $b = 7,14$, $c = 3,46$ Å, $\gamma = 121^\circ 15'$, $Z = 2$. Плотность кристаллов $4,89$ г/см³. Найти формулу галогенида.

8.15. Параметры моноклинной ячейки гидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 10,0$, $b = 24,3$, $c = 7,2$ Å, $\gamma = 98,6^\circ$, $Z = 8$. Плотность кристаллов $1,75$ г/см³. Найти количество молекул воды в формуле. Результат округлить.

8.16. Параметры моноклинной решетки гидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 10,47$, $b = 6,28$, $c = 15,15$ Å, $\gamma = 99^\circ$, $Z = 8$. Сколько молекул воды содержится в формульной единице, если плотность кристаллов $2,32$ г/см³? Результат округлить.

8.17. Параметры ортогональной ячейки гидрата сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 11,85$, $b = 12,09$, $c = 6,83$ Å, $Z = 4$; плотность $1,97$ г/см³. Сколько молекул воды входит в формульную единицу? Результат округлить.

8.18. Параметры тетрагональной ячейки гидрата сульфата бериллия $\text{BeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 8,02$, $c = 10,75$ Å, $Z = 4$. Сколько молекул воды содержится в формульной единице, если плотность кристаллов $1,713$ г/см³? Результат округлить.

8.19. Параметры гексагональной ячейки гидрата хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 7,86$, $c = 3,91$ Å, $Z = 1$. Сколько молекул воды содержится в формульной единице, если плотность кристаллов $1,72$ г/см³? Результат округлить до целого числа.

8.20. Параметр кубической ячейки алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ равен $12,13$ Å, $Z = 4$. Плотность кристаллов $1,75$ г/см³. Найти количество молекул воды в формуле. Результат округлить.

8.21. Плотность кристаллов алмаза $3,51$ г/см³. Считая структурный тип известным, найти параметр кубической ячейки и межатомное расстояние C—C.

8.22. Плотность кристаллов кремния, относящихся к структурному типу алмаза, равна $2,23$ г/см³. Найти параметр кубической решетки и кратчайшее межатомное расстояние.

8.23. Вычислить расстояние Be—Te в структуре BeTe

(структурный тип сфалерита), если плотность кристаллов $5,59 \text{ г/см}^3$.

8.24. Плотность кристаллов поваренной соли $2,163 \text{ г/см}^3$. Считая структурный тип известным, найти параметр кубической ячейки и расстояние Na—Cl .

8.25. Плотность кубических кристаллов Cu_3Au равна $12,2 \text{ г/см}^3$. Считая структурный тип известным, определить параметр ячейки и кратчайшее расстояние Cu—Au .

8.26. Моноклинные кристаллы дифенила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$), терфенила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$) и кватерфенила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$) имеют сходное строение: с увеличением молекулы меняется параметр c при неизменных a , b и γ . Для дифенила $c=9,39 \text{ \AA}$, плотность $1,18 \text{ г/см}^3$; плотность терфенила $1,23 \text{ г/см}^3$; для кватерфенила $c=17,81 \text{ \AA}$. Найти c для терфенила и плотность кватерфенила.

9. КООРДИНАЦИЯ АТОМОВ. ХАРАКТЕР СТРУКТУРЫ

9.1. Какую симметрию позиции и собственную симметрию может иметь координационный 1) четырехвершинник, 2) пятивершинник.

9.2. В ячейке, имеющей форму куба, располагаются атом А (в точке с координатами $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) и атом В (в точке с координатами $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Каково координационное число и координационный многогранник этих атомов? Как называется данный структурный тип?

9.3. Атомы А располагаются в вершинах кубической ячейки, атом В — в ее центре, атомы С — в центрах всех граней. Найти координационные числа и координационные многогранники всех атомов. Определить характер структуры.

9.4. Определить характер структуры, в которой атомы располагаются по узлам ортогональной примитивной решетки, если 1) $a:b:c=1:2:3$, 2) $a:b:c=1:1:3$, 3) $a=b=c$.

9.5. В кристаллической структуре атомы располагаются только по узлам решетки: 1) тетрагональной P , 2) тетрагональной I , 3) гексагональной P , 4) гексагональной R . Как меняется характер структуры в зависимости от величины отношения c/a ?

9.6. Элементарная ячейка ионной структуры состава АВ имеет форму куба. Ионы А располагаются в вершинах ячейки. Рассмотреть зависимость координационного числа и характера структуры от расположения ионов В.

9.7. Как меняется характер структуры при деформации в перечисленных ниже случаях?

Вариант	Структурный тип	Направление деформации
9.7.1	α -Po	координатная ось
9.7.2	α -Po	диагональ грани ячейки
9.7.3	α -Po	объемная диагональ ячейки
9.7.4	α -Fe	координатная ось
9.7.5	α -Fe	диагональ грани ячейки
9.7.6	α -Fe	объемная диагональ ячейки

10. ПЛОТНЫЕ ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ И КЛАДКИ

10.1. Доказать, что в любой плотнейшей шаровой упаковке возможны лишь три варианта расположения слоя (A, B, C).

10.2. Определить слойность (число слоев в периоде) следующих плотнейших шаровых упаковок:

Вариант	Упаковка	Вариант	Упаковка
10.2.1	... кг. ...	10.2.5	... кггг. ...
10.2.2	... кгг. ...	10.2.6	... кккг. ...
10.2.3	... ккг. ...	10.2.7	... кккгг. ...
10.2.4	... ккгг. ...	10.2.8	... кгкгк. ...

10.3. Какие из следующих шестислойных плотнейших шаровых упаковок эквивалентны друг другу?

- 1) ... (ABABAC)... 3) ... (ABACBC)...
 2) ... (ABCACB)... 4) ... (ABABCB)...

10.4. Доказать, что возможно существование 1) только одной плотнейшей четырехслойной шаровой упаковки, 2) только одной пятислойной упаковки, 3) только двух шестислойных упаковок.

10.5. Найти отношение параметров решетки c/a для идеальной двуслойной плотнейшей шаровой упаковки.

10.6. Вычислить коэффициент плотности упаковки равных шаров, если они располагаются по следующим мотивам:

Вариант	Мотив расположения
10.6.1	простая кубическая кладка
10.6.2	кубическая объемно-центрированная кладка
10.6.3	простая гексагональная кладка
10.6.4	двуслойная плотнейшая шаровая упаковка
10.6.5	трехслойная плотнейшая шаровая упаковка
10.6.6	мотив алмаза

10.7. Каково второе по величине расстояние между шарами в расположениях шаров, перечисленных в предыдущей задаче? Сколько шаров располагаются на таких расстояниях (вторая координационная сфера)?

10.8. Доказать, что на один шар плотнейшей шаровой упаковки приходится одна октаэдрическая пустота и две тетраэдрические пустоты.

10.9. Кристаллы CsNiCl_3 имеют следующую структуру: атомы Cl и Cs образуют совместно двуслойную шаровую упаковку, а атомы Ni паходятся в октаэдрических пустотах. Определить, какая часть октаэдрических пустот заполнена.

10.10. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_2\text{C}_y$ атомы A и C совместно образуют плотнейшую шаровую упаковку, а атомы B занимают $1/8$ октаэдрических пустот. В другой структуре того же состава упаковку образуют атомы B и C , а атомы A занимают $1/2$ тетраэдрических пустот. Найти x и y .

10.11. В кристаллической структуре состава A_2B_x атомы A образуют кубическую объемно-центрированную кладку, а атомы B занимают все тетрагонально-дипирамидальные пустоты. Найти x .

10.12. В кристаллической структуре AB_2C_4 атомы C образуют плотнейшую упаковку. Координационное число атомов A равно 4, а атомов B — 6. Каков тип занятых пустот? Какая часть пустот заполнена?

10.13. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_{12}$ атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы A занимают $3/8$ тетраэдрических пустот, а атомы B — $2/3$ октаэдрических пустот. Найти x и y .

10.14. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_9$ атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы A занимают $2/3$ тетраэдрических пустот, а атомы B — $5/9$ октаэдрических пустот. Найти x и y .

10.15. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_2\text{C}_y$ атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы A занимают $1/4$ тетраэдрических пустот, а атомы B — все октаэдрические пустоты. Найти x и y .

10.16. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_3\text{C}_y$ атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы A занимают $3/8$ тетраэдрических пустот, а атомы B — половину октаэдрических пустот. Найти x и y .

10.17. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_{2-x}\text{C}_y$ атомы A и B совместно образуют простую гексагональную кладку, а атомы C занимают половину тригонально-призматических пустот. Найти y .

10.18. В кристаллической структуре состава $\text{A}_x\text{B}_{2-x}\text{C}_y$ атомы A и B совместно образуют простую кубическую кладку, а атомы C занимают половину кубических пустот. Найти y .

10.19. В кристаллах состава A_xB_y атомы В образуют четырехслойную плотнейшую шаровую упаковку. Атомы А занимают половину октаэдрических пустот (последовательно). Найти отношение x/y и число формульных единиц в ячейке. Определить характер структуры.

10.20. Записать координаты центров пустот в элементарных ячейках следующих плотных шаровых упаковок и кладок (начало координат совместить с центром одного из шаров):

Вариант	Упаковка или кладка	Тип пустот
10.20.1	простая кубическая	кубические
10.20.2	простая гексагональная	тригонально-призматические
10.20.3	кубическая объемно-центрированная	тетрагонально-дипирамидальные
10.20.4	плотнейшая двуслойная	октаэдрические и тетраэдрические
10.20.5	плотнейшая трехслойная	октаэдрические и тетраэдрические

11. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ

Для решения большинства задач настоящего раздела необходимо воспользоваться таблицами кристаллохимических радиусов (приложение 2).

11.1. Определить параметры решетки следующих кристаллических веществ (описание структурного типа см. в приложении 1).

Вариант	Вещество	Структурный тип	Вариант	Вещество	Структурный тип
11.1.1	α -Fe	} α -Fe	11.1.9	NaCl	} NaCl
11.1.2	Ba		11.1.10	MgO	
11.1.3	Cu	} Cu	11.1.11	CaF ₂	} CaF ₂
11.1.4	Al		11.1.12	SrCl ₂	
11.1.5	Mg	} Mg	11.1.13	Mg ₂ Sn	
11.1.6	Be				
11.1.7	CsCl	} CsCl	11.1.14	C	алмаз
11.1.8	MgLa				

11.2. Определить параметры решетки кристаллов лантана (четырёхслойная плотнейшая шаровая упаковка) и самария (девятислойная плотнейшая шаровая упаковка).

11.3. Модель структуры β -AlCr₂ показана на рис. 15. Вычислить параметры тетрагональной ячейки.

11.4. В структуре кристобалита атомы Si располагаются по мотиву алмаза: в узлах кубической гранецентрированной ячейки и в центрах четырех из восьми октантов в шахматном порядке; атомы O располагаются на серединах всех кратчайших отрезков Si—Si. Найти параметр кубической решетки.

11.5. Параметр решетки сфалерита ZnS равен 5,41 Å. Найти радиус атома Zn, считая, что связь в кристалле ковалентная. Вычислить плотность кристаллов.

11.6. Натрий кристаллизуется в двух модификациях (структурные типы Cu и α -Fe). Параметр одной из них равен 4,28 Å. Определить, какая это модификация, и рассчитать ее плотность.

11.7. Вычислить плотность двух модификаций стронция, из которых одна изоструктурна магнию, другая — α -железу.

11.8. Вычислить плотность двух модификаций циркония (структурные типы Mg и α -Fe).

11.9. Плотность образца железа 7,98 г/см³. Определить, является этот образец α -Fe или γ -Fe (структурный тип Cu), или их смесь 1 : 1.

11.10. Плотность образца титана 4,5 г/см³. Определить, является этот образец α -Ti (структурный тип Mg) или β -Ti (структурный тип α -Fe), или их смесь 1 : 1.

11.11. Вычислить плотность кристаллов алмаза и лонсдейлита. Структура последнего аналогична структуре вюрцита (ZnS): если в структуре вюрцита все атомы считать одинаковыми, получится расположение, в точности соответствующее структуре лонсдейлита (гексагонального алмаза).

11.12. Плотность изоструктурных кристаллов меди и золота равна 8,96 и 19,3 г/см³ соответственно. Вычислить металлический радиус атомов Cu и Au.

11.13. Плотность кремния (структурный тип алмаза) 2,23 г/см³. Найти ковалентный радиус атома Si.

11.14. Найти коэффициент плотности упаковки для следующих ионных и металлических кристаллов:

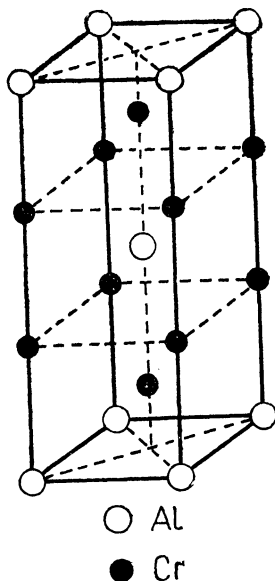


Рис. 15. К задаче 11.3

Вариант	Вещество	Структурный тип	Вариант	Вещество	Структурный тип
11.14.1	CaF ₂	} CaF ₂	11.14.4	CsCl	} CsCl
11.14.2	BaF ₂		11.14.5	TiCo	
11.14.3	RaF ₂		11.14.6	CuZn	

11.15. Найти коэффициент плотности упаковки для двух модификаций $RbCl$, относящихся к структурным типам $NaCl$ и $CsCl$.

11.16. Найти коэффициент плотности упаковки для кристаллов $TlBr$, изоструктурных $NaCl$ и изоструктурных $CsCl$. Радиус иона Tl^+ равен $1,49 \text{ \AA}$.

11.17. Вычислить плотность кристаллов *n*-дихлорбензола, если коэффициент плотности упаковки $k=0,7$, а инкременты объема групп $C-H$ и $C-Cl$ равны $13,9$ и $29,0 \text{ \AA}^3$ соответственно.

11.18. Полагая коэффициент плотности упаковки равным $0,7$, вычислить плотность кристаллов $1, 2, 4, 5$ -тетраметилбензола. Инкременты объема групп $C-H$ и $C-CH_3$ равны $13,9$ и $27,6 \text{ \AA}^3$ соответственно.

11.19. Найти отношение плотности кристаллов хлорбензола и дихлорбензола, считая коэффициент плотности упаковки постоянным. Инкременты объема см. в задаче 11.17.

11.20. Найти величину перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер атомов галогена в идеализированных молекулах 1) дихлорфенантрена, 2) дибромфенантрена (см. рис. 16).

11.21. Сравнить величину перекрывания атомов Cl в идеализированных молекулах *o*-дихлорбензола и $1,8$ -дихлорнафталина.

11.22. Определить величину перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер ато-

мов йода в молекуле четыреххлористого углерода.

11.23. Пользуясь таблицами ковалентных и ван-дер-ваальсовых радиусов и стандартными значениями валентных углов, построить модели плоских молекул хлорбензола и $1,2$ -дихлорэтилена.

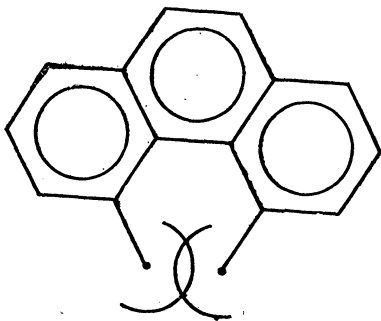


Рис. 16. К задаче 11.20

Приложение 1

ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

1. α -Полоний (α -Po). Атомы располагаются в вершинах кубической ячейки.

2. α -Железо (α -Fe). Атомы — в вершинах и в центре кубической ячейки.

3. Fe_3Al . Атомы Al — в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы Fe — в серединах всех ребер ячейки, в ее центре, а также в центрах восьми октантов¹.

4. Медь (Cu). Атомы — в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней.

5. Cu_3Au . Атомы Au — в вершинах кубической ячейки; атомы Cu — в центрах всех граней ячейки.

6. CuAu . Атомы Cu — в вершинах тетрагональной ячейки, атом Au — в ее центре. Отношение параметров $c/a = 1,41$.

7. Магний (Mg). Атомы — в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,62$.

8. Хлорид цезия (CsCl). Атомы Cl — в вершинах кубической ячейки; атом Cs — в ее центре.

9. Хлорид натрия (поваренная соль, NaCl). Атомы Cl — в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Na — в центре ячейки и в серединах всех ее ребер.

10. Фторид кальция (флюорит, CaF_2). Атомы Ca — в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы F занимают центры всех восьми октантов.

11. Алмаз. Атомы C — в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

12. Сфалерит (ZnS). Атомы S — в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn — в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

13. Cu_2O . Атомы O — в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu — в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

14. ReO_3 . Атомы Re — в вершинах кубической ячейки, атомы O — в серединах всех ее ребер.

¹ Октантами здесь и ниже называются восемь малых кубов, на которые кубическая ячейка делится плоскостями, проходящими через ее центр параллельно граням.

15. Перовскит (CaTiO_3). Атомы Ti — в вершинах кубической ячейки, атом Ca — в ее центре; атомы O — в серединах всех ребер ячейки.

16. AlB_2 . Атомы Al — в вершинах гексагональной ячейки, атомы B — в центрах обеих тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,08$.

Приложение 2
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ, А

Металлические радиусы

Li 1,55	Be 1,13											Al 1,43		
Na 1,89	Mg 1,60											Ga 1,39		
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82
Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82

Лантаниды

Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
-------------------	-------------------	-------------------	-----------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Актиниды

Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50
-------------------	-------------------	------------------	-------------------

Ионные радиусы

Li 0,68	Be 0,34	F 1,33
Na 0,98	Mg 0,74	Cl 1,81
K 1,33	Ca 1,04	Br 1,96
Rb 1,49	Sr 1,20	I 2,20
Cs 1,65	Ba 1,38	O 1,36

Ковалентные радиусы

					H 0,37
B 0,83	C 0,77	N 0,74	O 0,73	F 0,71	
		Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
			As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
				Te 1,37	I 1,33

Ван-дер-ваальсовы радиусы

H	1,16	He	1,22
F	1,40	Ne	1,60
Cl	1,90	Ar	1,92
Br	1,95	Kr	1,98
I	2,10	Xe	2,18
O	1,29		
S	1,84		
N	1,50		
C	1,71		

Поправка на координационное число k

k	Радиус, %	
	ионный	металлический
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Поправка на кратность ковалентной связи (для C, N, O, S)

Кратность связи	Длина связи, %
1	100
2	86
3	78

СОДЕРЖАНИЕ

<i>От автора</i>	3
1. Закрытые операции и закрытые элементы симметрии	5
2. Точечные группы симметрии	8
3. Системы эквивалентных позиций в точечных группах. Изоэдры	15
4. Кристаллографические системы координат. Типы решеток	16
5. Зависимость физических свойств кристаллов от их симметрии	20
6. Открытые элементы симметрии	22
7. Пространственные группы симметрии	24
8. Число формульных единиц в ячейке. Плотность кристаллов	27
9. Координация атомов. Характер структуры	29
10. Плотные шаровые упаковки и кладки	30
11. Кристаллохимические радиусы	32
<i>Приложение 1. Описание некоторых простых кристаллических структур</i>	35
<i>Приложение 2. Кристаллохимические радиусы, А</i>	37

СОДЕРЖАНИЕ

<i>От автора</i>	3
1. Закрытые операции и закрытые элементы симметрии	5
2. Точечные группы симметрии	8
3. Системы эквивалентных позиций в точечных группах. Изоэдры	15
4. Кристаллографические системы координат. Типы решеток	16
5. Зависимость физических свойств кристаллов от их симметрии	20
6. Открытые элементы симметрии	22
7. Пространственные группы симметрии	24
8. Число формульных единиц в ячейке. Плотность кристаллов	27
9. Координация атомов. Характер структуры	29
10. Плотные шаровые упаковки и кладки	30
11. Кристаллохимические радиусы	32
<i>Приложение 1. Описание некоторых простых кристаллических структур</i>	35
<i>Приложение 2. Кристаллохимические радиусы, А</i>	37