

Факультет химический  
Кафедра физической химии

**УТВЕРЖДЕН**

на заседании кафедры « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

протокол № \_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ /

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

Рекомендуемая литература обновлена в \_\_\_\_\_ г.

# УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

## дисциплины «КРИСТАЛЛОХИМИЯ»

Направление подготовки (специальность)  
020101.65 (011000) «Химия»

Квалификация (степень) выпускника  
Химик

Форма обучения  
очная

**УМК**д соответствует учебному плану  
подготовки 2009 г.

УМК составлен:

д.х.н., профессор Словохотов Ю.Л.

Москва 2009

## 1. СОДЕРЖАНИЕ УМК

№	Элемент УМК	Место нахождения документов
1	Содержание УМК	Кафедра физической химии
2	Выписка из ОС МГУ (или ФГОС)	Кафедра физической химии
3	Рабочая программа дисциплины	Сайт <a href="http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lecture-courses/401-crystals.html">http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/lecture-courses/401-crystals.html</a>
4	Учебно-методические материалы: 4.1. Планы лекций 4.2. Темы семинарских занятий 4.3. Перечень лабораторных работ	Кафедра физической химии  Сайт <a href="http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html">http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html</a>
5	Учебники и учебные пособия	Кафедра физической химии
6	Методические рекомендации для преподавателя	Кафедра физической химии
7	Методические указания для студента	Сайт <a href="http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html">http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html</a>
8	Фонд оценочных средств (контрольный блок) 8.1. Вопросы и задания для текущего, промежуточного и итогового контроля 8.2. Фонд проверки остаточных знаний	Сайт <a href="http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html">http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html</a>  Кафедра физической химии
9	Дополнительные элементы	Кафедра физической химии

## 2. ВЫПИСКА ИЗ ФГОС ВПО (составляется из пункта п. 6.3. ФГОС ВПО)

	Специальность 011000 - Химия  Квалификация — химик	Число часов по ФГОС ВПО
ОПД.Ф.10 (Общепрофесс)	<b>Кристаллохимия:</b> предмет и задачи кристаллохимии, кристаллическая структура и способы ее моделирования; основы рентгеноструктурного	100

иональные дисциплины направления, федеральный компонент)	анализа; группы симметрии и структурные классы; общая кристаллохимия (типы химических связей в кристаллах, систематика кристаллических структур, шаровые упаковки и кладки, кристаллохимические радиусы атомов, изоморфизм и полиморфизм); избранные главы систематической кристаллохимии (простые вещества, бинарные и тернарные соединения, силикаты, органические вещества); обобщенная кристаллохимия	
--	---	--

### 3. РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Программа дисциплины «Кристаллохимия» составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ специалитета по профессиональному циклу по специальности 011000 - Химия.

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.

#### Цели и задачи освоения дисциплины.

**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

#### Требования к результатам освоения содержания дисциплины

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.

### 3.1. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 81 час, из них 54 ч. – лекции, 27 ч. - самостоятельная работа по подготовке к текущему и промежуточному контролю.

Вид работы	Семестр	Всего
	7	
<b>Общая трудоёмкость, акад. часов</b>	81	81
<b>Аудиторная работа:</b>	54	54
Лекции, акад. часов	54	54
Семинары, акад. часов	-	-
Лабораторные работы, акад. часов	-	-
<b>Самостоятельная работа, акад. часов</b>	27	27
<b>Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)</b>	Экзамен	

Разделы дисциплины по семестрам

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов			Форма текущего контроля
		Всего	Аудиторная работа	Самостоятельная работа	
			Лекции		
1	Точечные группы симметрии конечных фигур и молекул	18	8	3	Дз, Т, КР
2	Группы симметрии кристаллов	24	10	3	Дз, Т, КР
3	Методы исследования атомной структуры кристаллов	28	10	3	Дз, Т, КР
4	Атомная структура простых веществ	18	8	3	Дз, Т, КР
5	Структурные типы бинарных и тройных соединений	28	8	3	Дз, Т, КР
6	Основные направления современной кристаллохимии	28	10	3	Дз, Т, КР
	Итого:	81	54	27	

## 4. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 4.1. Планы лекций

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела	Форма текущего контроля
1	Точечные группы симметрии конечных фигур и молекул	2 ч. Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. 2 ч. Группа операций симметрии. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-	ДЗ, Т

		поворотных и инверсионных осей.	
		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. 2 ч. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка (группы Кюри).	Т, РК
2	Группы симметрии кристаллов	2 ч. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, кристаллографические классы, классы Лауэ. 2 ч. Связь кристаллографического класса с физическими свойствами. Решетки Браве. Фракционные координаты точки в элементарной ячейке. Кристаллографические направления и кристаллографические плоскости в решетке.	Т, ДЗ
		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. 2 ч. Пространственные группы, их символы по Герману-Могену, связь с кристаллографическим классом. Симморфные и несимморфные группы. 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.	Т, РК
3	Методы исследования атомной структуры кристаллов	2 ч. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Тормозное излучение и характеристические линии. Синхротронное излучение, выработка рентгеновского СИ в ускорителе электронов (накопительном кольце). 2 ч. 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.	Т
		2 ч. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов,	Т, ДЗ

		<p>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 <math>F_{hkl}</math>. 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 <math>Cu_3Au</math>, фазовый переход «порядок – беспорядок». Понятие о кластерах и наночастицах металлов. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам 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, <math>\alpha</math>- и <math>\beta</math>-графита, Si, Ge, <math>\alpha</math>- и <math>\beta</math>-Sn, <math>I_2</math>, кристаллических инертных газов. Ротационные фазы <math>H_2</math> и <math>\beta</math>-<math>N_2</math>.</p> <p>2 ч. Мотивы из атомов и расположение молекул в кристаллах фуллерена <math>C_{60}</math>, <math>\alpha</math>-<math>N_2</math>, белого и черного фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы <math>S_8</math>, 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>	Т, ДЗ
5	Структурные типы бинарных и тройных со-	<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),</p>	Т, РК

	единений	<p>NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный и четырехслойный политипы <math>CdI_2</math>, <math>CdCl_2</math> и <math>Cs_2O</math>.</p> <p>2 ч. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в <math>\alpha-Al_2O_3</math> и <math>FeCl_3</math>. «Антикорундовый» мотив (<math>AlF_3</math>) Строение <math>M_3C_{60}</math> (<math>M = K, Rb, Cs, Tl</math>) и ионного проводника <math>\alpha-AgI</math>. 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 <math>MoS_2</math>, <math>Cu_2O</math>, <math>PtS</math>. Полиморфные модификации <math>BN</math>, <math>SiO_2</math> (<math>\alpha</math>-кварц, <math>\beta</math>-тридимит, <math>\beta</math>-кристобалит, стишовит), <math>H_2O</math> (лед Ih и лед Ic). Принципы построения тройных соединений: халькопирита <math>CuFeS_2</math>, ильменита <math>FeTiO_3</math>, перовскитов <math>ABO_3</math>, нормальных и обращенных («инвертированных») шпинелей <math>AB_2O_4</math>. Строение <math>ReO_3</math> и <math>Na_xWO_3</math>; переход кубического <math>BaTiO_3</math> 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: <math>CaC_2</math>, <math>FeS_2</math> пирит, <math>MgB_2</math>. Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты <math>M_6(\mu_3-X)_8</math> и <math>M_6(\mu_2-X)_{12}</math> (октаэдры <math>M_6</math> с мостиками по граням и ребрам), фазы Шевреля. Клатраты и кристаллогидраты.</p>	
6	Основные направления современной кристаллохимии	<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 <math>KClO_4</math>, <math>K_2PtCl_6</math>, <math>CaCO_3</math> (кальцит, арагонит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон <math>ZrSiO_4</math>, гранаты <math>A^{II}_3B^{III}_2(SiO_4)_3</math> (<math>Ca_3Al_2(SiO_4)_3</math> – гроссуляр, <math>Mg_3Al_2(SiO_4)_3</math> – пироп), <math>Y_3Al_5O_{12}</math> (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов <math>EO_4</math> с общими вершинами. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в <math>Na_8[Si_6Al_6O_{24}]Cl_2</math>.</p>	Т, ДЗ
		<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</p>	Т, ДЗ

	<p>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 Н-связей: интервалы энергии, расстояний <math>X \cdots Y</math>, углов <math>X-H \cdots Y</math> (<math>X, Y = O, N, S, F</math>). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы Н-связанных молекул. Соли карбоновых кислот, гидрофобное взаимодействие. Органические ротационные фазы и жидкие кристаллы.</p>	
	<p>2 ч. Строение координационных и металлоорганических соединений. Плотная упаковка лигандов в координационной сфере атома металла. Псевдовращение Берри. Толмановский угол как характеристика стерических свойств лиганда. Понятие о молекулярных кристаллах с особыми свойствами (проводниках, магнетиках, сегнетоэлектриках). Пайерлсовский переход в кристаллах.</p>	Т
	<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 <math>\alpha</math>-спирали и <math>\beta</math>-листа. Фибриллярные, мембранные и глобулярные белки. Плотная упаковка элементов вторичной структуры на «поверхности» белковой глобулы. Понятие о РСА белков на синхротронном излучении</p>	Т

#### 4.2. Семинары (практические занятия) не предусмотрены

### 5. УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

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.Афонина, 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/crychem/glavy.html>

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

## **6. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ**

В учебном процессе можно использовать пассивные, активные и интерактивные формы проведения занятий. При чтении лекций целесообразно использовать вспомогательный иллюстративный материал, размещенный на сайте

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

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

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

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

### *Контрольная работа 2:*

- Примеры задач с ответами по теме "Группы симметрии и структурные классы цепей и слов"
- Обоснование типа решетки кристаллической структуры
- Примеры задач с ответами и решениями по теме "Группы симметрии и структурные классы кристаллических структур"
- Дополнительные примеры задач с ответами по теме "Группы симметрии и структурные классы кристаллических структур"

### *Контрольная работа 3*

- Описание некоторых простых кристаллических структур ("джентльменский набор")
- "Стандартный план" описания кристаллической структуры
- Примеры описания структур по стандартному плану (NaCl,  $\alpha$ -графит, вюрцит)

Примеры вопросов и задач промежуточного (текущего) и рубежного приведены в Фонде оценочных средств.

### **Образовательные технологии**

лекции с демонстрационными экспериментами, использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса, занятия в компьютерном классе с использованием вычислительных комплексов со специализированным программным обеспечением.

## 7. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТА

В процессе самостоятельной работы должны формироваться самостоятельность мышления, способности к саморазвитию, умения по поиску и использованию справочной и специальной литературы, а также других источников информации.

Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раз-дела	№ во-проса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	1 – 2	Вопросы для подготовки к контрольной №1.	3
2	3 – 5	Вопросы для подготовки к контрольной №2. Дополнительно: Пользование Интернациональными таблицами	3
3	6 – 8	Вопросы к семинарам №№ 6 – 8. Выполнение домашнего задания по рентгенофазовому анализу	3
4	9 – 10	Вопросы для подготовки к контрольной №3.	3
5	11 – 13	Вопросы для подготовки к контрольной №3. Дополнительно: Компьютерные средства визуализации кристаллических структур	3
6	14 – 16	Описание кристаллических структур по Кембриджскому банку. Выполнение домашнего задания Дополнительно Методы дифракционного исследования структуры полимеров и биополимеров. Структурные исследования белков с использованием СИ	3

Курсовая работа (возможные темы)

1. Выветривание полигидратов солей: РФА-мониторинг химической реакции
2. Твердые растворы  $KCr(SO_4)_2/KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Получение, состав, параметры элементарной ячейки и правило Вегарда.
3. Упорядоченная кристаллическая и ротационная фазы n-гептадекана  $C_{17}H_{36}$ . РФА-мониторинг фазового перехода.
4. Рентгенофазовый анализ смесей кристаллических веществ с использованием банка данных ICDD.

**Сетевой ресурс поддержки образовательного процесса**

[www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem](http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem)

Рекомендации: что надо знать к экзамену на «отлично»

I. **Геометрия и симметрия кристаллических структур.** Твердо знать символы закрытых элементов симметрии по Герману-Могену и их графические обозначения, включая инверсионные оси; знать взаимодействие элементов 2-го порядка ( $m_{xz} \cdot m_{yz} = 2_z$ ;  $2_x \cdot 2_y = 2_z$ ;  $1 \cdot 2_z = m_{xy}$ ) и сочетание поворотной оси порядка N (а) с «вертикальной» плоскостью  $\sigma_h$ , (б) с перпендикулярной осью 2. Знать принципы обозначения точечных групп по Герману-Могену, распознавать их символы. Уверенно находить элементы симметрии в простейших

геометрических фигурах (правильный n-угольник, правильные n-угольные пирамида, призма и антипризма, тетраэдр, куб, октаэдр) и некоторых молекулах ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $BF_3$ ,  $CX_4$ , где X = H и галоген,  $PCl_5$ ,  $SF_6$ , этилен  $C_2H_4$ , бензол  $C_6H_6$ , этан  $C_2H_6$  в заслоненной и шахматной конформациях, циклогексан  $C_6H_{12}$  в конформациях кресло и ванна). Уметь по рисунку или модели определять элементы симметрии и группу для координационного полиэдра или молекулы (напр.: тригональная призма с «шапкой» над боковой гранью, замещенный этилен, бензол или нафталин и т.д.). Знать наизусть 7 голоэдрических групп ( $\bar{1}$ ,  $2/m$ ,  $mmm$ ,  $4/mmm$ ,  $\bar{3}m$ ,  $6/mmm$ ,  $m\bar{3}m$ ) Знать международные символы 32 кристаллографических групп, уметь по символу группы определить ее категорию и голоэдрию. Уметь по заданному символу группы низшей и средней категории нарисовать расположение ее элементов, определить порядок группы (число операций симметрии) и найти ее подгруппы. Знать, как обозначаются элементы симметрии и точечные группы по Шенфлису, уметь объяснить действие зеркального поворота (в системе Шенфлиса) и его соотношение с поворотом с инверсией в международной системе. Знать, из каких элементов состоят бесконечные ("предельные") точечные группы конуса, цилиндра и сферы; иллюстрировать группы конуса и цилиндра примерами линейных молекул.

Твердо знать сингонии, их голоэдрические группы и условия, накладываемые в каждой сингонии на параметры элементарной ячейки. Знать 14 решеток Браве и смысл символов центрировки (P, A, B, C, I, F, R). Знать, как обозначаются индексами направления и плоскости в решетке, уметь по рисунку определить индексы Миллера для системы плоскостей, проходящих через элементарную ячейку. Знать обозначения винтовых осей и плоскостей скольжения (a, b, c, n, d) и системы эквивалентных точек для этих элементов. Знать простейшие комбинации открытых и закрытых элементов симметрии (трансляции с перпендикулярной ей плоскостью или осью, трансляции с центром  $\bar{1}$ , плоскости и перпендикулярной оси 2-го порядка, взаимно перпендикулярных плоскостей). Знать принципы обозначения пространственных групп по Герману-Могену, уметь по международному символу пространственной группы определить ее решетку Браве, кристаллографический класс и кратность общей позиции в элементарной ячейке. Уметь нарисовать графики простейших групп ( $P1$ ,  $P\bar{1}$ ,  $P2$ ,  $P2_1$ ,  $C2$ ,  $Pm$ ,  $Pc$ ,  $Cm$ ,  $Cc$ ,  $P2/m$ ,  $P2/c$ ,  $P2_1/m$ ,  $P2_1/c$ ,  $C2/m$ ,  $P222$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Pmm2$ ,  $Pmmm$ ,  $P4$ ,  $P4_1$ ,  $P4_2$ ,  $P\bar{4}$ ,  $P3$ ,  $P3_1$ ,  $P6$ ,  $P6_1$ ,  $P6_2$ ,  $P6_3$ ) и показать на графике орбиты. Уметь пользоваться Интернациональными таблицами для нахождения графиков групп и систем их эквивалентных позиций.

П.М.Зоркий, Симметрия молекул и кристаллических структур, гл. 1, 3, 5.

П.М.Зоркий, Н.Н.Афоница, Симметрия молекул и кристаллов, гл. I, II (§§ 1,2), IV (кроме §11), VI.

**II. Начальные положения дифрактометрии.** Знать диапазон энергий мягкого (100 эВ – 2-3 кэВ) и жесткого (5-100 кэВ) рентгеновского излучения, рабочую формулу связи энергии и длины волны излучения ( $\lambda(\text{Å}) \approx 12.40/E(\text{кэВ})$ ). Уметь переводить ангстремы в нанометры (нм) и пикометры (пм). Знать схему и принцип работы рентгеновской трубки, общие вид ее спектра, происхождение тормозного излучения и характеристических линий  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  и  $K_{\alpha}$ . Знать принципы работы накопительного кольца и получения синхротронного излучения (СИ) в поворотном магните.

Знать наизусть формулу Вульфа-Брегга  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$  и смысл входящих в нее параметров, уметь вывести эту формулу на экзамене. Знать принцип работы брегговского монохроматора. Иметь представление о различных методах регистрации дифракционной картины: с монокристалла на «белом» излучении (метод Лауэ), с монокристалла на монохроматическом излучении, с поликристаллического порошка на монохроматическом излучении. Иметь представление об индцировании рентгенограммы, знать смысл индексов рентгеновского отражения (hkl) и формулу  $1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$  для орторомбических кристаллов. Уметь перевести углы рефлексов  $2\theta$  в межплоскостные расстояния d на выданной дифрактограмме незнакомого вещества. Иметь представление о рентгенофазовом анализе.

Знать связь интенсивностей рентгеновских отражений  $I(hkl)$  с комплексными структурными амплитудами  $F(hkl)$ , представлять суть проблемы фаз. Знать основные этапы получения массива данных  $\{I(hkl)\}$  и определения кристаллической структуры по этому массиву в рентгеноструктурном анализе (РСА). Понимать смысл параметров кристаллической структуры, определяемых в РСА (параметров элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ; фракционных атомных координат  $x_i/a, y_i/b, z_i/c$ ; параметров тепловых колебаний  $U_{ij}$  в изотропном и анизотропном приближениях,  $R$ -фактора). Знать принципы использования банка структурных данных CSD, возможности поиска и статистической обработки депонированной в нем информации.

1. М.А. Порай-Кошиц, Основы структурного анализа химических соединений, М., Высшая школа, 1987.
2. Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов, «Успехи химии», 2001, т. 70, с.с. 429-463.

**III. Основы кристаллохимии.** Знать типы взаимодействия атомов в кристалле (металлическое, ионное, ковалентное, ван-дер-ваальсово), иметь представление о соответствующих кристаллографических радиусах элементов. Знать наизусть 5 шаровых упаковок: простую (примитивную) гексагональную (ПГ), простую (примитивную) кубическую (ПК), объемноцентрированную кубическую (ОЦК), гексагональную плотнейшую (ГПУ, она же двухслойная плотнейшая упаковка), гранецентрированную кубическую (ГЦК, она же кубическая плотнейшая (КПУ) и трехслойная плотнейшая упаковка), уметь нарисовать на экзамене их элементарные ячейки в проекции на грань. Знать по 2-3 примера металлов, кристаллизующихся в ОЦК, ГПУ и ГЦК, коэффициенты плотности упаковки и геометрию ближайшего окружения атомов металла в них. Знать числа и радиусы тетраэдрических и октаэдрических пустот, приходящихся на 1 атом в ГПУ и ГЦК, иметь представление о политипах, нестехиометрических фазах внедрения и наночастицах. Знать порядок кратчайших межатомных расстояний в металлах и общий вид изменения металлического радиуса при движении слева направо в периоде и сверху вниз по подгруппе.

Знать общую схему описания кристаллических структур, используемую в научной химической литературе (сингония, параметры ячейки, пр. группа, число формульных единиц, проекция элементарной ячейки, структурный тип и/или мотивы расположения атомов, основные межатомные расстояния и валентные углы).

Знать кристаллические структуры алмаза и  $\square\square$ графита, уметь нарисовать на экзамене для них проекцию элементарной ячейки. Знать принципы строения лонсдейлита,  $\square\square$ графита, алмазоподобных Si и Ge, серого ( $\square\square$ ) и белого ( $\square\square$ ) олова. Знать молекулярную структуру фуллерена  $C_{60}$  и мотив расположения его молекул в кристалле, строение углеродной нанотрубки. Знать сингонии и мотивы расположения атомов в кристаллах белого и черного фосфора, желтого и серого As, молекулярной и волокнистой серы, серого Se, а также строение кристаллических  $Cl_2, Br_2, I_2$  (структурный тип иода),  $\square\square$ формы кристаллического  $N_2$ , кристаллических водорода и инертных газов. Узнавать эти структуры по модели на экзамене. Знать порядки величин атомных и ван-дер-ваальсовых радиусов C, N, O, S, Cl; представлять, как изменяются эти радиусы при движении слева направо по периоду и сверху вниз по подгруппе. Иметь представление о «выравнивании» длин внутримолекулярных связей и межмолекулярных контактов в простых веществах при движении сверху вниз по подгруппе (P – As – Sb, S – Se – Te, Cl – Br – I).

Знать порядки значений ионных радиусов, направления их изменения с возрастанием заряда иона ( $Li^+ - Mg^{2+} - Al^{3+}$ ) и атомного номера в подгруппе ( $Li^+ - Cs^+, Mg^{2+} - Ba^{2+}, F^- - I^-$ ). Знать базовые структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерита), ZnS (вюрцита), NiAs,  $CaF_2$  (флюорита) и  $Li_2O$  (антифлюорита),  $TiO_2$  (рутила), перовскита  $ABO_3, ReO_3$ . Узнавать эти структуры по модели на экзамене, для каждой уметь нарисовать проекцию элементарной ячейки, знать их описание как плотной упаковки шаров с заполненными (частично или целиком) пустотами и описание в полиэдрах. Для каждого структурного типа знать 2-3 примера из разных классов соединений (например: галогенидов и оксидов металлов). Уметь нарисовать ячейку и опре-

делить один из указанных структурных типов для незнакомого соединения по заданным фракционным координатам атомов. Знать 3-4 примера более сложных соединений, построенных по принципу заполнения пустот в плотнейшей упаковке ( $KClO_4$ ,  $K_2PtCl_6$ ,  $M_3C_{60}$  и т.д.). Знать принципы строения слоистых соединений (типы  $CdI_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $MoS_2$ ) и их политипов с заполнением через слой пустот в плотнейшей упаковке анионов, знать примеры слоистых хлоридов и гидроксидов металлов. Знать корундовый мотив с заполнением  $2/3$  октаэдрических пустот в слое, принципы строения  $\square\square Al_2O_3$  и рубина, слоистых галогенидов  $MX_3$ , шпинелей  $AB_2O_4$ .

Уметь объяснить отклонения от плотнейших упаковок из-за образования направленных ковалентных связей и устойчивых недозаполненных электронных оболочек ( $PtS$ ,  $PdCl_2$ ,  $Cu_2O$ ,  $HgS$ ). Знать структуры кубического и гексагонального  $BN$ , гексагональной ( $Ih$ ) и кубической ( $Ic$ ) модификаций льда, простейших полиморфов  $SiO_2$  ( $\square\square$  тридимита,  $\square\square$  кристобалита, стишовита); иметь представление о строении  $\square\square$  кварца. Уметь приводить простые примеры аллотропии (алмаз-графит-фуллерены; белый, черный и фиолетовый фосфор; орторомбическая, ромбоэдрическая и пластическая сера), полиморфизма (орторомбическая и моноклинная сера; сфалерит-вюрцит, тридимит – кристобалит – кварц и т.д.), изоморфных кристаллических структур ( $NaCl - KCl - KBr$ ,  $ZnS$  сфалерит – кубический  $BN$ ) и изоморфного замещения.

1. А. Вест, Химия твердого тела, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
2. Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971, гл. 9-14.
3. Н.Я.Турова, Неорганическая химия в таблицах, М., 1997
4. Ю.К. Егоров-Тисменко, Кристаллография и кристаллохимия, М., Университет, 2005, гл.6.
5. Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, М., 1971 г. (3-е издание)

**IV. Строение неорганических, органических и координационных соединений.** Знать примеры бинарных галогенидов и халькогенидов металлов, относящихся к базовым структурным типам. Знать основные координационные полиэдры металлов с к.ч. 4 (тетраэдр, плоский квадрат), 5 (тригональная бипирамида, тетрагональная пирамида), 6 (октаэдр, тригональная призма), 7 (октаэдр с шапкой, тригональная призма с шапкой), 8 (тригональная призма с 2 шапками, архимедова антипризма, тригон-додекаэдр, куб), 9 (трехшапочная тригональная призма, архимедова антипризма с «шапкой»), 10 (двухшапочная архимедова антипризма), 12 (икосаэдр). Знать основные типы координации галогенидных и халькогенидных лигандов (концевые,  $\square_2$ ,  $\square_3$ - и  $\square_4$ -мостиковые), простейшие фазы с полианионами ( $CaC_2$ ,  $FeS_2$ ), простейшие мотивы из координационных полиэдров с общими вершинами ( $ZnS$ ,  $SiO_2$ ,  $ReO_3$ ), ребрами ( $NaCl$ ,  $BeCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $CuCl_2$ ) и гранями ( $NiAs$ ). Знать основные структурные мотивы в кристаллах бинарных соединений: островной (0D), цепочечный и ленточный (1D), слоистый (2D), каркасный (3D) с 1-2 примерами для каждого. Иметь представление о кластерных фрагментах в бинарных галогенидах и халькогенидах металлов в низших степенях окисления:  $M_3(\square\square-X)_3X_6$ ,  $M_4(\square\square-X)_4$ ,  $M_6(\square\square-X)_{12}$ ,  $M_6(\square\square-X)_8$ .

Иметь представление о строении солей кислородных кислот с катионами металлов, различных видах координации аниона (концевой, хелатной, мостиковой, смешанной), вхождении молекул  $H_2O$  в первую координационную сферу гидратированных катионов. Знать принципы строения водных клатратов, квасцов  $M^I M^{III}(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ ,  $HPF_6 \cdot 6H_2O$ , гидратов солей с гексаакво-катионами металлов. На примере силикатов и алюмосиликатов знать основные полианионные мотивы (орто- $SiO_4^{4-}$ ,  $Si_2O_7^{6-}$ , циклические островные  $[SiO_3^{2-}]_n$  ( $n = 3, 4, 6$ ), цепочечные (пироксеновый), ленточные (амфиболовый), слоистый, каркасный  $[Si_{1-x}Al_xO_2]^{x-}$ ), получаемые при конденсации тетраэдрических фрагментов  $EO_4$  по общими вершинам. Знать принципы построения кристаллов гранатов  $A_3B_2(SiO_4)_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ ; иметь представление о строении цеолитов.

Знать принцип плотной упаковки низкосимметричных молекул (в приближении твердых ван-дер-ваальсовых сфер) в молекулярном кристалле и его основные проявления в органической кристаллохимии (узкий интервал коэффициента заполнения объема (0.65-0.80), высокие молекулярные координационные числа (МКЧ = 10-14), предпочтительность низших сингоний, центра  $\bar{1}$  и открытых элементов симметрии). Знать порядки длин связей С-С, С-Н, С-Cl, С=C, С-O, С=O и типичных коротких ван-дер-ваальсовых контактов С...С, С...Н, С...N, С...О в кристаллах органических соединений. Иметь представление о расчетах энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в молекулярных кристаллах с использованием потенциалов Леннард-Джонса  $-Ar^{-6}+Br^{12}$  («6-12») и Букингема  $-Ar^{-6}+Be^{-Cr}$  («6-exp»). Знать типы водородных связей Х-Н...У в органических соединениях (сильная, средняя, слабая) их геометрические характеристики (расстояния Х...У, угол Х-Н...У) и влияние Н-связей на строение и свойства молекулярных кристаллов. Уметь нарисовать общее расположение молекул в структурных классах  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$  ( $\bar{1}$ ,  $\bar{1}$ );  $P2_1$ ,  $Z=2$  (1);  $P2_1/c$ ,  $Z=2$  ( $\bar{1}$ ); и  $P2_1/c$ ,  $Z=4$  (1). Знать мотивы расположения молекул в кристаллах адамантана  $C_{10}H_{16}$ , бензола  $C_6H_6$ , нафталина  $C_{10}H_8$ , ферроцена  $(C_5H_5)_2Fe$ , n-алканов  $C_nH_{2n+2}$ , фенола  $C_6H_5OH$ , карбоновых кислот  $RCOOH$ ; узнавать эти структуры по рисунку на экзамене.

Понимать общие принципы строения координационных соединений с органическими лигандами. Иметь общее представление о строении ротационных фаз и жидких кристаллов

1. Г. Кребс, Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971, гл. 9-14.
2. Н.Я. Турова, Неорганическая химия в таблицах, М., 1997
3. Г.Б.Бокий, Кристаллохимия, М., 1971 г. (3-е издание)
4. Д. Киперт, Неорганическая стереохимия, М., Мир, 1985.
5. А.И.Китайгородский, Молекулярные кристаллы, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.

## 8. ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

### Вопросы к рубежным контрольным работам

#### Раздел 1, КР-1: точечные группы симметрии конечных фигур и молекул.

Операции и элементы симметрии. Взаимодействие закрытых элементов симметрии. Собственные и несобственные вращения.

Точечные группы в обозначениях Шенфлиса. Группы низшей категории симметрии. Семейства групп средней категории симметрии. Группы высшей категории симметрии, их порядки. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Предельные точечные группы.

Точечные группы в обозначениях Германа-Могена. Связь порядков инверсионных осей с порядками зеркально-поворотных осей системы Шенфлиса. Перевод символов точечных групп из одной системы в другую. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек.

#### Раздел 2, КР-2: группы симметрии кристаллов.

Элементарная ячейка кристалла, параметры ячейки. Обозначения примитивных и центрированных кристаллических решеток. Индексы направлений и плоскостей в кристалле. Закрытые кристаллографические элементы симметрии. Сингонии, решетки Браве и кристаллографические классы.

Открытые элементы симметрии, их обозначения и действие. Взаимодействие элементов симметрии порядка 2 с перпендикулярными и наклонными трансляциями. Особенности взаимодействия с участием осей порядка выше 2. Взаимодействие кристаллографических (закрытых и открытых) элементов симметрии.

Пространственные группы, связь с решетками Браве и кристаллографическими классами. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность орбиты. Частные и общие положения в кристалле. Интернациональные Таблицы. Построение простейших графиков пространственных групп и их орбит.

### Раздел 3, ДЗ: рентгенофазовый анализ.

Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Формула Брегга. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Формула Шерера. Индексирование дифрактограммы кубического кристалла. Межплоскостные расстояния, относительные интенсивности и индексы рефлексов в рентгенофазовом анализе. Корундовое число. Банк порошковых данных ICDD.

### Разделы 4 и 5, КР-3: основные структурные типы.

Строение металлов, плотные и плотнейшие шаровые упаковки, размеры пустот. Металлические радиусы. Структурные типы Cu, Mg,  $\square\square$ Fe,  $\square\square$ Po. Многослойные упаковки. Искажения идеальных упаковок в структурах Zn, Cd, In, Hg. Твердые растворы замещения, фазовый переход с упорядочением ( $\text{Cu}_3\text{Au}$ ).

Структуры алмаза, лонсдейлита, гексагонального графита,  $\square\square$  и  $\square\square$ Sn. Политипы графита. Мотивы расположения молекул в  $\square\square$  N<sub>2</sub>,  $\square\square$ N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, структурном типе Cl<sub>2</sub> (I<sub>2</sub>), полиморфах фуллерена C<sub>60</sub>. Бесконечные мотивы в структурах черного фосфора,  $\square\square$ As (Sb, Bi),  $\square\square$ Se (Te). Соотношение длин связей и несвязывающих контактов в кристаллах простых веществ при движении сверху вниз по подгруппе в Периодической системе.

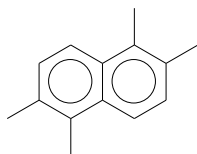
Плотная упаковка анионов с катионами в пустотах в бинарных соединениях. Ионные радиусы. Структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, CaF<sub>2</sub>. Строение TiO<sub>2</sub> (рутил), C<sub>60</sub>M<sub>3</sub>,  $\square\square\square$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот), AlF<sub>3</sub> (антикорундовый мотив). Слоистые структуры LiOH и PbO (анти-LiOH), политипов CdI<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O (анти-CdCl<sub>2</sub>), MoS<sub>2</sub> и NbS<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

Структуры бинарных соединений с ковалентным связыванием: BN (кубический и гексагональный), Cu<sub>2</sub>O, PtS, MgB<sub>2</sub>. Принципы строения HgS (киноварь, метациннабарит), BeCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>, Структурные типы перовскита ABO<sub>3</sub> (ReO<sub>3</sub>) и шпинели AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

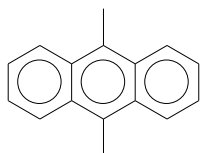
### Варианты контрольных работ

К разделу 1

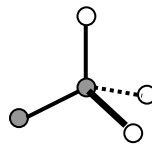
1. Определите точечную группу (международный символ, символ Шёнфлиса) и категорию (низшая, средняя, высшая) для следующих молекул:



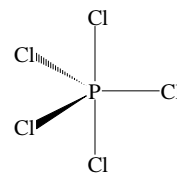
1,2,5,6-тетрафторантралин



1,6-дифторантрацен



тиосульфат-анион S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>



PCl<sub>5</sub>  
тригональная  
бипирамида

2. Выпишите обозначения указанных ниже групп в другой системе

C<sub>4h</sub>

S<sub>4</sub>

C<sub>4v</sub>

D<sub>5</sub>

D<sub>5h</sub>

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  $\pi$ , совпадающей с плоскостью рисунка

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

(а) плоскости  $\pi$  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:

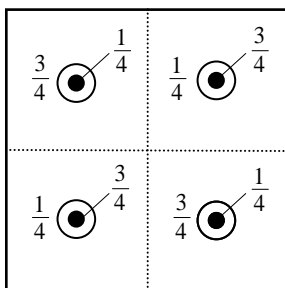
Cu, Mg, белое олово, лонсдейлит, CdI<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CsCl, Cu<sub>3</sub>Au, вюрцит, NiAs,  $\alpha$ -N<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, He, Ge, серый мышьяк, Zn,  $\alpha$ -Po, ромбическая сера, TiO<sub>2</sub> анатаз,  $\alpha$ -Fe, Hg.

2. В тернарном соединении A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>X<sub>p</sub> 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
X(2)	1	1	1

### **Вопросы для подготовки к экзамену (семестр 7):**

1. Операции и элементы симметрии. Закрытые элементы симметрии и их орбиты, взаимодействие элементов симметрии. Матрицы преобразований симметрии в двумерном и трехмерном пространстве. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры.
2. Точечные группы операций симметрии в обозначениях Шенфлиса. Группы низшей категории симметрии. Семейства групп средней категории симметрии, порядки этих групп при порядке главной оси  $n$ . Стереографическая проекция. Группы высшей категории симметрии, их порядки и составляющие элементы. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Формула Эйлера. Предельные точечные группы бесконечного порядка.
3. Точечные группы в обозначениях Германа-Могена. Инверсионные оси и их связь с зеркально-поворотными осями системы Шенфлиса. Перевод символов инверсионных осей и точечных групп из одной системы в другую. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Понятие о простых формах. Симметрически независимая область фигуры.
4. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка. Элементарная ячейка кристалла, различные способы ее выбора (параллелепипед повторяемости, полиэдр Вороного-Дирихле); параметры ячейки. Обозначения примитивных и центрированных решеток. Фракционные координаты точек, индексы направлений и плоскостей в кристалле произвольной сингонии. Симметрически связанные направления и формы. Матрица Грама. Кристаллографические элементы симметрии в 2D- и 3D-случаях. Сингонии, решетки Браве и кристаллографические точечные группы в двумерном и трехмерном случаях; классы Лауэ. Связь кристаллографического класса со свойствами на примере полярных и хиральных кристаллов.
5. Открытые элементы симметрии, их происхождение, обозначения и действие. Плоскости скользящего отражения, энантиоморфные и неэнантиоморфные винтовые оси. Взаимодействие элементов симметрии порядка 2 с перпендикулярными и наклонными трансляциями. Особенности взаимодействия с участием осей порядка выше 2. Взаимодействие кристаллографических (закрытых и открытых) элементов симметрии.
6. Пространственные группы, их связь с решетками Браве и кристаллографическими классами. Симморфные и несимморфные группы, пары энантиоморфных групп. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность орбиты. Частные и общие положения в кристалле. Подгруппы пространственных групп. Информация о пространственных группах, содержащаяся в т. 1 Интернациональных Таблиц.
7. Построение графиков групп триклинной, моноклинной и орторомбической сингоний. Особенности центрировки (A- и C-) в классе  $mm2$ . Стандартная и нестандартные установки. Выбор начала координат в пространственной группе. Принципы построения символов и графики отдельных групп тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний. Диаго-

нальные и апофемальные элементы симметрии. Кубизация групп орторомбической и тетрагональной сингоний.

8. 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.

9. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Связь индексов  $hkl$  с межплоскостными расстояниями, индцирование дифрактограмм. Использование порошковых дифрактограмм в рентгенофазовом анализе. Относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Банк порошковых данных ICDD. Закон Фриделя и систематические погасания рефлексов.

10. 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). Отношение числа наблюдаемых рефлексов к числу варьируемых параметров, изотропное и анизотропное приближения, R-фактор. Представление данных РСА в химических статьях. Банки структурных данных (ICSD, CSD): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.

11. Типы межатомных взаимодействий (металлическое, кулоновское, ковалентное, ионное). Строение металлов, плотные и плотнейшие шаровые упаковки, размеры пустот. Металлические радиусы. Макеевская икосаэдрическая упаковка мягких сфер. Структурные типы Cu, Mg,  $\square\square$ Fe,  $\square\square$ Po. Многослойные упаковки, последовательность плотнейших слоев в металлах. Искажения идеальных упаковок в структурах Zn, Cd, In, Hg. Твердые растворы замещения Cu–Au, фазовый переход с упорядочением. Структура интерметаллидов  $Cu_3Au$ , CuAu и  $Nb_3Sn$  (« $\square\square$ W»). Фазы Юм-Розери и Лавеса. Твердые растворы внедрения в структурах карбидов, нитридов и гидридов металлов, карбиды вольфрама. Правило Хейга.

12. Ковалентные связи и невалентные взаимодействия в структурах неметаллов. Структуры алмаза, лонсдейлита, гексагонального графита, кристаллических  $Cl_2$  ( $I_2$ ), кристаллических инертных газов. Принципы строения ромбоэдрического графита, кристаллических  $\square\square$  N<sub>2</sub>,  $\square\square$ N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Слоистые соединения внедрения графита. Мотивы из атомов и молекул в неметаллах подгруппы бора, углерода, фосфора и серы. Соотношение длин связей и несвязывающих контактов в кристаллах простых веществ при движении сверху вниз по подгруппе в Периодической системе.

13. Бинарные соединения, построенные по принципу плотной упаковки анионов с катионами в пустотах. Структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (рутил): упаковки атомов и заполнение пустот в них, примеры соединений. Строение  $C_{60}M_3$ ,  $C_{60}M_6$  (M – металл) и  $Na_3As$ . Корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот в  $\square\square\square$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, антикорундовый мотив заполнения пустот (AlF<sub>3</sub>). Твердые растворы замещения, рубин. Слоистые структуры LiOH и PbO (анти-LiOH), политипов CdI<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O (анти-CdCl<sub>2</sub>), MoS<sub>2</sub> и NbS<sub>2</sub>, галогенидов и гидроксидов MX<sub>3</sub>. Ионные радиусы.

14. Структуры бинарных соединений с ковалентным связыванием. Структуры BN (кубический и гексагональный), Cu<sub>2</sub>O, PtS, MgB<sub>2</sub>. Принципы строения HgS (киноварь, метациннабарит), BeCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> (пирит, марказит), CaC<sub>2</sub>, CaSi<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>. Фазы Цинтля. Мостиковая координация  $\square_n$ -галогенидных и  $\square_n$ -халькогенидных лигандов. Кластерные фрагменты  $M_4(\square_{3-X})_4$ ,  $M_6(\square_{3-X})_8$  и  $M_6(\square_{2-X})_{12}$  в низших галогенидах и халькогенидах переходных металлов, фазы Шевреля. Принципы строения полиморфных модификаций SiO<sub>2</sub> (кварц,  $\square\square$ тридимит,  $\square\square$ кристобалит, стишовит) и ионного проводника  $\square\square$ AgI.

15. Сверхструктурное упорядочение в «бинарных» структурных типах (ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ ). Структурные типы перовскита  $\text{ABO}_3$  и  $\text{ReO}_3$ , структура  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Принципы строения нормальных и обращенных шпинелей, примеры соединений. Нестехиометрические шпинели (тип  $\square\square\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
16. Координационные полиэдры, отвечающие к.ч. 3 – 10, их симметрия. Принципы строения молекулярных оксидов и галогенидов, тип  $\text{SnI}_4$ . Строение  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ . Геометрические характеристики водородных связей (сильных, средних и слабых). Принципы строения льда  $\text{Ih}$  и  $\text{Ic}$  и водных клатратов.
17. Мотивы бинарных соединений в структурах безводных солей. Принципы строения  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{CaCO}_3$  (кальцит, арагонит),  $\text{CaWO}_4$  ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Упаковка анионов и координация атомов металла в оливине  $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ . Принципы строения гранатов  $\text{A}^{\text{II}}_3\text{B}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG). Координация анионов и свойства солей в рядах нитраты–карбонаты–бораты, перхлораты–сульфаты–фосфаты. Неорганические сегнетоэлектрики ( $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , перовскиты) и антисегнетоэлектрики ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).
18. Островные, цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные мотивы из конденсированных тетраэдров в структурах силикатов и алюмосиликатов. Структурные мотивы в тортвейтите  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , берилле  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{12})$  и изумруде. Сетка кагоме. Пироксеновые цепочки  $[\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}]_\infty$ , амфиболовые ленты  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{4-}]_\infty$ , бесконечные слои  $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_\infty$ , содалитовый фонарь  $[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  в содалите  $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ , гидросодалите  $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2$ , ультрамарине  $(\text{Na,Ca})_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-)$ . Принципы строения талька, глины и слюды, цеолитов. Островные и цепочечные мотивы в структурах боратов. Конденсированные октаэдры в островных изополи- и гетерополианионах, структура Кеггина  $\text{M}_{12}\text{X}^{n+}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$  (где  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}^{n+} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ ).
19. Молекулярные кристаллы органических соединений. 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. Коэффициент заполнения  $k$  и молекулярное координационное число (МКЧ). Строение кристаллов из квазисферических (метан, адамантан), длинноцепочечных (n-алканы) и уплощенных молекул (бензол, нафталин). Стопки и паркетные слои молекул в кристаллах.
20. Характерные элементы симметрии и преобладающие пространственные группы для органических соединений. Структурные классы. Полиморфизм и твердые растворы органических соединений. Пространственные группы кристаллов из хиральных молекул и рацематов. Понятие о ротационных и жидкокристаллических фазах.
21. Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Особенности кристаллических структур с H-связями:  $k$ , МКЧ,  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{кип}}$ ; островные, цепочечные и слоистые мотивы. Соли карбоновых кислот, гидрофобное взаимодействие.
22. Строение координационных и металлоорганических соединений. Плотная упаковка лигандов в координационной сфере атома металла. Псевдовращение Берри ( $\text{PF}_5$ ). Кристаллические структуры  $\text{PCl}_5=\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$  и  $\text{PBr}_5=\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ . Толмановский угол как характеристика стерических свойств лиганда. Понятие о молекулярных кристаллах с особыми свойствами (проводниках, магнетиках, сегнетоэлектриках). Пайерлсовский переход в кристаллах.
23. Принципы строения полимеров и биополимеров. Кристаллические полиэтилен и полиацетилен. Конформационная карта элементарного звена, спираль и статистический клубок. Полисахариды, степень кристалличности, дендримеры. Общие принципы строения белковых макромолекул (соединение пептидных остатков и их конформационные параметры; первичная, вторичная и третичная структура). Конформации  $\square\square$ спирали и  $\square\square$ листа. Фибриллярные, мембранные и глобулярные белки. Плотная упаковка элементов вторичной структуры на «поверхности» белковой глобулы. Понятие о РСА белков на синхротронном излучении.