

Программа по кристаллохимии

1. Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Тождественное преобразование. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Группа операций симметрии, порядок группы, подгруппа. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей. Категории симметрии и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Точечные группы геометрических фигур и молекул. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Формула Эйлера. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка. Принципы Кюри и Неймана.
2. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические и некристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, 32 кристаллографические точечные группы (кристаллографические классы), 11 centrosymmetric кристаллографических точечных групп (классы Лауэ). Связь кристаллографического класса со свойствами на примере полярных и хиральных кристаллов. Прimitивные и центрированные решетки; классы (решетки) Браве. Индексы направлений и плоскостей в решетке.
3. Открытые кристаллографические элементы симметрии (плоскости скользящего отражения a , b , c , n , d и e , винтовые оси 2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5), их обозначения по Герману-Могену и действие. Оси, входящие в состав осей 4_k и 6_k ; энантиоморфные винтовые оси. Взаимодействие открытых элементов с закрытыми и между собой.
4. Пространственные группы, их символы по Герману-Могену, связь с кристаллографическим классом. Симморфные и несимморфные группы. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность общей позиции. Графики простейших групп низших и средних сингоний: (P1, P $\bar{1}$, P2, P2₁, C2, Pm, Pс, Cm, Cс, P2/m, P2/c, P2₁/m, P2₁/с, C2/m, C2/c, P222, P2₁2₁2₁, Pmm2, Pmmm, P4, I4, P4₁, P4₂, P $\bar{4}$, P3, P3₁, P6, P6₁, P6₂, P6₃). Вывод пространственных групп, принадлежащих к кристаллографическим классам 2/m (P и C-решетки), 222 (P-решетка) и mm2 (P-решетка) из правил взаимодействия элементов симметрии. Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.
5. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Характеристические линии, тормозное излучение. Источники СИ в накопительном кольце, синхротронные центры. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Формула Брега, кристаллы-монокроматоры. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, зависимость полуширины рефлекса от размера области когерентного рассеяния, формула Шерера. Понятие о дифракции нейтронов и электронов на кристаллах.
6. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Связь индексов hkl с межплоскостными расстояниями для кристаллов орторомбической, тетрагональной и кубической сингоний, индентификация дифрактограмм. Использование порошковых дифрактограмм в рентгенофазовом анализе. Относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Закон Фриделя. Банк порошковых данных ICDD. Систематические погасания рефлексов при наличии открытых элементов симметрии.
7. Атомный фактор рассеяния. Интегральные интенсивности рефлексов и комплексные структурные амплитуды F_{hkl} . Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа монокристаллов (РСА). Параметры тепловых колебаний, R-фактор. Представление данных РСА в химических статьях. Банки структурных данных (ICSD, CSD): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.
8. Межатомные взаимодействия в кристаллических металлах, зависимость физических свойств металлов от их строения и межатомного связывания. Металлические радиусы. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки на плоскости и в пространстве (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Полиморфизм и изоморфизм в металлах, многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Твердые растворы замещения и внедрения. Простейшие интерметаллиды: Cu₃Au (фазовый переход «порядок – беспорядок») и Nb₃Sn (атомный мотив « β -W»). Понятие о кластерах и наночастицах металлов.
9. Принципы строения простых веществ – неметаллов: ковалентные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, мотивы расположения атомов в кристалле (островной, цепочный, трубчатый, слоистый, каркасный). Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi, α -Po). Структуры алмаза, лонсдейлита, α - и β -графита, Si, Ge, α - и β -Sn, I₂, кристаллических инертных газов. Ротационные фазы N₂ и β -N₂. Мотивы из атомов и расположение молекул в кристаллах фуллерена C₆₀, α -N₂, белого, фиолетового и черного фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы S₈, других модификаций S_n (ромбоэдрической серы), красного и серого селена. Принципы строения нанотрубок углерода, красного фосфора, пластической и волокнистой серы. Относительные значения длин связей и невалентных контактов в простых веществах подгрупп P, S и Cl.
10. Бинарные соединения, построенные по принципу плотной упаковки анионов с катионами в пустотах. Ионные кристаллохимические радиусы. Простейшие структурные типы AX и AX₂: CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный CdI₂, CdCl₂ и Cs₂O. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в α -Al₂O₃ и FeCl₃. Примеры соединений указанных типов. Строение M₃C₆₀ и M₆C₆₀ (M – щелочной или

щелочноземельный металл), ионного проводника α -AgI. Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов. Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин.

11. Отклонения от плотной упаковки вследствие ковалентного связывания в структурах MoS₂, Cu₂O, PtS. Полиморфные модификации BN, H₂O (лед Ih и лед Ic), SiO₂ (α -кварц, β -тридимит, β -кристобалит, стишовит). Понятие о дифракционных исследованиях при высоких давлениях. Принципы построения тройных соединений: сверхструктура в «бинарных» структурных типах (ZnS сфалерит→CuFeS₂ халькопирит), заполнение разных пустот разными катионами (шпинели AB₂O₄), заполнение пустот в смешанной катион-анионной плотной упаковке (перовскиты ABO₃). Строение CaTiO₃, BaTiO₃, ReO₃, Na_xWO₃; переход кубического BaTiO₃ в сегнетоэлектрическую фазу. Строение нормальных и обращенных шпинелей AB₂O₄; Fe₃O₄ и другие магнитные шпинели.

12. Характерные координационные полиэдры (к.ч. 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12) в координационных соединениях. Мостиковая функция лигандов, координационные полиэдры с общими вершинами. Структурные мотивы (островной, цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный) в бинарных соединениях. Строение BeCl₂, PdCl₂, CuCl₂, HgS (киноварь и метациннабарит). Бинарные фазы с полианионами: CaC₂, FeS₂, MgB₂. Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты M₆(μ_3 -X)₈ и M₆(μ_2 -X)₁₂ (октаэдры M₆ с мостиками по граням и ребрам).

13. Строение клатратов и кристаллогидратов. Гидратные клетки в HPF₆·6H₂O и клатрате A₂A'₆·(H₂O)₄₆. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Описание структур KClO₄, K₂PtCl₆, CaCO₃ (кальцит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры строения орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон ZrSiO₄, гранаты A^{II}₃B^{III}₂(SiO₄)₃ (Ca₃Al₂(SiO₄)₃ – гроссуляр), Y₃Al₅O₁₂ (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов ЭО₄ с общими вершинами. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента и гексагональный слой: строение и состав элементарного звена. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в содалите Na₈[Si₆Al₆O₂₄]Cl₂, гидросодалите Na₈[Si₆Al₆O₂₄](OH)₂, ультрамарине (Na,Ca)₈[Si₆Al₆O₂₄](SO₄²⁻,S²⁻,Cl⁻).

14. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов–органогенов: C, H, O, N, F, Cl, Br. Атом-атомные потенциалы и принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. «Уплотняющие» и «разрыхляющие» элементы симметрии, преобладающие пространственные группы молекулярных кристаллов, пространственные группы оптически активных соединений. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина, ферроцена. Твердые растворы замещения и внедрения; полиморфизм органических соединений. Паркетный мотив и стопки в расположении «плоских» молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы H-связей (слабая, средняя, сильная): интервалы энергии, расстояний X···Y, углов X–H···Y (X, Y = O, N, S, F). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы H-связанных молекул. Органические мезофазы: ротационные фазы (метан, адамантан, циклопентан, высшие n-алканы) и жидкие кристаллы.

15. Принципы строения полимеров и биополимеров. Кристаллические полиэтилен и полиацетилен. Конформации макромолекул: спираль и статистический клубок. Особенности PCA белков и общие принципы строения белковых макромолекул (соединение пептидных остатков и их конформационные параметры; первичная, вторичная и третичная структура, конформации α -спирали и β -листа). Фибриллярные, мембранные и глобулярные белки. Размещение элементов вторичной структуры вокруг белковой глобулы. Понятие о PCA белков на синхротронном излучении (метод MAD).

Литература

1. П.М.Зоркий, *Симметрия молекул и кристаллических структур*, МГУ, 1986.
- 1а. П.М.Зоркий, Н.Н.Афоница, *Симметрия молекул и кристаллов*, МГУ, 1979.
2. М.А. Порай-Кошиц, *Основы структурного анализа химических соединений*, М., Высшая школа, 1987.
3. Г.Б.Бокий, *Кристаллохимия*, 3-е изд., М., 1971
4. А. Вест, *Химия твердого тела*, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
5. Г. Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, М., Мир, 1971, гл. 9-14.
п.п. 4 и 5 из Интернет - www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem

Дополнительная литература

6. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, *Геометрическая микрокристаллография*, М., МГУ, 1976.
7. Д.Ю.Пушаровский, *Рентгенография минералов*, М., ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
8. Ю.К. Егоров-Тисменко, *Кристаллография и кристаллохимия*, М., Университет, 2005.
9. А.И.Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
10. Н.Я.Турова, *Неорганическая химия в таблицах*, М., 1997.
11. А.Уэллс, *Структурная неорганическая химия*, т.т. 1 – 3, М., Мир, 1987.
12. В.Г.Дашевский, *Конформационный анализ макромолекул*, М, Наука, 1987
13. А.В.Финкельштейн, О.Б.Птицин, *Физика белка*, М., Университет, 2005
14. Б.К.Вайнштейн, *Современная кристаллография*, т.2, гл. 2, М. Наука, 1979.