

## Программа к экзамену по кристаллохимии

1. Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Тожественное преобразование. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Группа операций симметрии, порядок группы, подгруппа. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей. Категории симметрии и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Точечные группы геометрических фигур и молекул. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Симметрически независимая область фигуры. Предельные группы бесконечного порядка (группы Кюри).
2. Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические и некристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, 32 кристаллографические точечные группы (кристаллографические классы), 11 centrosymmetric кристаллографических точечных групп (классы Лауэ). Связь кристаллографического класса с физическими свойствами на примере полярных и хиральных кристаллов. Прimitивные и центрированные решетки; классы Браве и решетки Браве. Фракционные координаты точки в элементарной ячейке. Индексы кристаллографических направлений и кристаллографических плоскостей в решетке.
3. Открытые кристаллографические элементы симметрии (плоскости скользящего отражения  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $n$ ,  $d$  и  $e$ , винтовые оси  $2_1$ ,  $3_1$ ,  $3_2$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ ,  $6_5$ ), их обозначения по Герману-Могену и действие. Оси, входящие в состав осей  $4_k$  и  $6_k$ ; энантиоморфные винтовые оси. Взаимодействие открытых и закрытых элементов между собой; их взаимодействие с перпендикулярными и наклонными трансляциями.
4. Пространственные группы, их символы по Герману-Могену, связь с кристаллографическим классом. Симморфные и несимморфные группы. Системы эквивалентных позиций (орбиты) пространственных групп, кратность общей позиции. Графики простейших групп низших и средних сингоний: ( $P1$ ,  $P\bar{1}$ ,  $P2$ ,  $P2_1$ ,  $C2$ ,  $Pm$ ,  $Pc$ ,  $Cm$ ,  $Cc$ ,  $P2/m$ ,  $P2/c$ ,  $P2_1/m$ ,  $P2_1/c$ ,  $C2/m$ ,  $P222$ ,  $Pmm2$ ,  $Pmmm$ ,  $P4$ ,  $I4$ ,  $P4_1$ ,  $P4_2$ ,  $P\bar{4}$ ,  $P3$ ,  $P3_1$ ,  $P\bar{3}$ ,  $P\bar{6}$ ,  $P6$ ,  $P6_1$ ,  $P6_2$ ,  $P6_3$ ). Вывод графиков пространственных групп, принадлежащих к кристаллографическому классу  $2/m$  ( $P$  и  $C$ -решетки), из правил взаимодействия элементов симметрии. Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.
5. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Тормозное излучение и характеристические линии. Синхротронное излучение, выработка рентгеновского СИ в ускорителе электронов (накопительном кольце). Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Формула Брегга, кристаллы-монокроматоры. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, зависимость полуширины рефлекса от размера области когерентного рассеяния, формула Шерера.
6. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Связь индексов  $hkl$  с межплоскостными расстояниями для кристаллов орторомбической, тетрагональной и кубической сингоний, индицирование дифрактограмм. Порошковые дифрактограммы в рентгенофазовом анализе, относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Банк порошковых данных ICDD и содержащаяся в нем информация.
7. Атомный фактор рассеяния. Интегральные интенсивности рефлексов и комплексные структурные амплитуды  $F_{hkl}$ . Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа

монокристаллов (РСА). Параметры тепловых колебаний, R-фактор и интервал его значений для надежно установленных структур. Представление данных РСА в химических статьях. Современная форма представления кристаллической структуры: crystal information file \*.cif. Банки структурных данных (ICSD, CSD, PDB): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации. Программы визуализации кристаллических структур Diamond и Mercury, их возможности.

8. Межатомные взаимодействия в кристаллических металлах, зависимость физических свойств металлов от их строения и межатомного связывания. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Металлические радиусы. 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. Простейший интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , фазовый переход «порядок – беспорядок».

9. Принципы строения простых веществ – неметаллов: ковалентные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, мотивы расположения атомов в кристалле (островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный). Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы. Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi,  $\alpha$ -Po). Структуры алмаза, лонсдейлита,  $\alpha$ - и  $\beta$ -графита, Si, Ge,  $\alpha$ - и  $\beta$ -Sn,  $\text{I}_2$ , кристаллических инертных газов. Ротационные фазы  $\text{N}_2$  и  $\beta$ - $\text{N}_2$ . Мотивы из атомов и расположение молекул в кристаллах фуллерена  $\text{C}_{60}$ ,  $\alpha$ - $\text{N}_2$ , белого и черного фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы  $\text{S}_8$ , других модификаций  $\text{S}_n$  (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  $\text{AX}_2$ : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный и четырехслойный политипы  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Cs}_2\text{O}$ . «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeCl}_3$ . Примеры соединений указанных типов. Антикорундовый мотив заполнения пустот катионами ( $\text{AlF}_3$ ). Принцип строения  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  (M = K, Rb, Cs, Tl). 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  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , PtS. Полиморфные модификации BN,  $\text{H}_2\text{O}$  (лед Ih и лед Ic),  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -тридимит,  $\beta$ -кristобалит, стишовит). Строение клатратов и кристаллогидратов. Гидратные клетки в  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и клатрате  $\text{A}_2\text{A}'_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{46}$ . Принципы построения тройных соединений: сверхструктура в «бинарных» структурных типах ( $\text{MgO}$  (тип NaCl)  $\rightarrow$   $\text{LiCoO}_2$ , ZnS сфалерит  $\rightarrow$   $\text{CuFeS}_2$  халькопирит, корунд  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – ильменит  $\text{FeTiO}_3$ ), заполнение разных пустот разными катионами (шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), заполнение пустот в смешанной катион-анионной плотной упаковке (перовскиты  $\text{ABO}_3$ ). Строение  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ; переход кубического  $\text{BaTiO}_3$  в сегнетоэлектрическую фазу. Принципы строения нормальных ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) и обращенных («инвертированных»,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) шпинелей  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

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 из ковалентно связанных атомов (островной, цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный) в бинарных соединениях. Строение  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgS}$  (киноварь и метациннабарит). Бинарные фазы с полианионами:  $\text{CaC}_2$ ,

FeS<sub>2</sub> пирит, MgB<sub>2</sub>. Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты M<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-X)<sub>8</sub> и M<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-X)<sub>12</sub> (октаэдры M<sub>6</sub> с мостиковыми лигандами над гранями и над ребрами).

13. Строение анионов, прочность связывания и свойства солей кислородных кислот в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Склонность к образованию олигомерных и полимерных анионов в этих семействах. Описание структур KClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, CaCO<sub>3</sub> (кальцит, арагонит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон ZrSiO<sub>4</sub>, гранаты A<sup>II</sup><sub>3</sub>B<sup>III</sup><sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – гроссуляр, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – пироп), Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов ЭО<sub>4</sub> с общими вершинами. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента и гексагональный слой в силикатах и алюмосиликатах: строение полианиона и состав его элементарного звена. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в содалите Na<sub>8</sub>[Si<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]Cl<sub>2</sub> и гидросодалите Na<sub>8</sub>[Si<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>24</sub>](OH)<sub>2</sub>.

14. Стандартные длины одинарных и кратных связей С–С. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов–органогенов: С, Н, О, N, F, Cl, Br. Метод атом-атомных потенциалов. Принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. «Уплотняющие» и «разрыхляющие» элементы симметрии, преобладающие пространственные группы молекулярных кристаллов. Пространственные группы оптических изомеров и рацематов. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина, ферроцена. Твердые растворы замещения и внедрения, смешанные кристаллы, полиморфизм органических соединений. Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы Н-связей (слабая, средняя, сильная): интервалы энергии, расстояний X⋯Y, углов X–Н⋯Y (X, Y = O, N, S, F). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы Н-связанных молекул. Органические мезофазы: ротационные фазы (метан, высшие n-алканы) и жидкие кристаллы (нематики, смектики, холестерики).

#### 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. Т.В.Богдан. *Основы рентгеновской дифрактометрии*. М.: химфак МГУ, 2012.
3. М.А. Порай-Кошиц, *Основы структурного анализа химических соединений*, М., Высшая школа, 1987.
4. Г.Б.Бокий, *Кристаллохимия*, 3-е изд., М., 1971
5. А. Вест, *Химия твердого тела*, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
6. Г. Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, М., Мир, 1971, гл. 9-14. п.п. 4 и 5 из Интернет - [www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem](http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem)

#### Дополнительная литература

7. Ю.Г.Загальская, Г.П.Литвинская, *Геометрическая микрорентгенография*, М., МГУ, 1976.
8. Ю.К. Егоров-Тисменко, Г.П.Литвинская, *Теория симметрии кристаллов*, М., ГЕОС, 2000.
9. Д.Ю.Пущаровский, *Рентгенография минералов*, М., ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
10. Ю.К. Егоров-Тисменко, *Кристаллография и кристаллохимия*, М., Университет, 2005.
11. А.И.Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., Наука, 1971 г., гл. 1 и 2.
12. Н.Я.Турова, *Неорганическая химия в таблицах*, М., 1997.