

## Программа к экзамену по кристаллохимии

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

монокристаллов (РСА), схема определения кристаллической структуры по дифракционным данным. Параметры тепловых колебаний в изотропном и анизотропном приближениях. R-фактор и интервал его значений для надежно установленных структур. Представление данных РСА в химических статьях, crystallographic information file \*.cif. Банки структурных данных (ICSD, CSD): поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.

8. Шкала электроотрицательностей по Полингу, металлы и неметаллы. Металлическая связь, зависимость физических свойств металлов от «силы» межатомного связывания. Металлические радиусы. Структурные типы металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК) с примерами металлов; виды и размеры пустот в этих упаковках. Координационные полиэдры атомов. Полиморфизм и изоморфизм металлов, многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Твердые растворы замещения и внедрения. Правило Вегарда. Простейший интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , фазовый переход «порядок – беспорядок», сверхструктурные рефлексы. Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, Al, Pb, Bi, Po).

9. Принципы строения простых веществ неметаллов, ковалентные и дисперсионные взаимодействия. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы неметаллов. Мотивы расположения атомов в неметаллах: островной, цепочечный, трубчатый, слоистый, каркасный, примеры веществ. Аллотропия, полиморфизм и изоморфизм, политипы в неметаллах. Фазовая диаграмма углерода. Структуры алмаза, лонсдейлита, гексагонального  $\alpha$ -графита, Si, Ge,  $\text{Cl}_2$  ( $\text{I}_2$ ), кристаллических инертных газов. Принципы строения ромбодрического графита, кристаллических  $\alpha$ - $\text{N}_2$ ,  $\beta$ - $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Понятие о слоистых соединениях внедрения графита. Молекулярная структура и особенности строения фуллерена  $\text{C}_{60}$  (гексагональная и кубическая модификации). Строение  $\alpha$ - и  $\beta$ -Sn, особенности фазового перехода. Мотивы из атомов в кристаллах белого и черного фосфора, желтого и серого мышьяка, ромбической и моноклинной серы, красного и серого селена. «Гофрировка» гексагональных атомных слоев в черном P и в  $\alpha$ -As. Принципы строения рентгеноаморфных фаз: сажи, нанотрубок углерода, красного фосфора, пластической и волокнистой серы. Изменение отношения длин связей и невалентных контактов в простых веществах подгрупп P, S и Cl при движении сверху вниз по подгруппе.

10. Принцип плотной упаковки анионов с расположением катионов в пустотах в описании структур бинарных соединений. Эффективные и кристаллические ионные радиусы. Простейшие структурные типы AX и  $\text{AX}_2$ : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит. Структурный тип  $\text{Li}_3\text{Bi}$  и строение фуллеридов  $\text{M}_3\text{C}_{60}$  (M = K, Rb, Cs, Tl). Упаковки анионов и заполнение пустот катионами в структурах LiOH, рутила, анатаза, брукита, двухслойного и четырехслойного политипов  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ . Структуры PbO и  $\text{Cs}_2\text{O}$  как представителей анти-типов. Отношение радиусов катиона и занимаемой им пустоты как факторы, определяющие структуры галогенидов и оксидов щелочных металлов. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , антикорундовый мотив в  $\text{AlF}_3$ . Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин. Слоистые тригалогениды ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ) и дисульфиды ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ). Корреляции свойств бинарных соединений со структурой, зарядом и соотношением радиусов ионов.

11. Проявление ковалентного связывания металл-неметалл в кристаллических структурах. Структурные мотивы из ковалентно связанных атомов в  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgS}$  (киноварь и метациннабарит). Структурные типы PtS и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Полиморфные модификации нитрида бора. Мостиковая функция лигандов  $\mu_n$ -X, координационные полиэдры с общими вершинами. Принципы строения кристаллических фаз кремнезема ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -тридимит,  $\beta$ -кристобалит, стишовит), аналогии с другими структурными типами. Бинарные фазы с

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

12. Интерпретация структур тройных соединений как сверхструктур на основе «бинарных» структурных типов: таллахит  $(\text{Cu,Fe})\text{S} \rightarrow$  халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{MgO} - \text{LiCoO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 -$  ильменит  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{AlPO}_4$ . Заполнение катионами меньшего радиуса пустот в смешанной катион-анионной упаковке, структурный тип перовскита  $\text{ABO}_3$ . Переход кубического  $\text{BaTiO}_3$  в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу. Структурные особенности  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (криолита),  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  (натрий-вольфрамовых бронз). Принципы строения высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот в КПУ анионов  $\text{O}^{2-}$  катионами в шпинелях  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , Принципы строения нормальных ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) и обращенных («инвертированных») шпинелей ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

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

14. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C, C–N, C–O. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов-органогенов: C, H, O, N, S, F, Cl, Br. Принцип плотной упаковки молекул в органической кристаллохимии, коэффициент упаковки, молекулярное координационное число. «Уплотняющие» и «разрыхляющие» элементы симметрии, преобладающие пространственные группы органических кристаллов. Пространственные группы оптических изомеров и рацематов в триклинной и моноклинной сингониях. Мотивы расположения молекул в кристаллических структурах метана, адамантана, n-алканов, бензола, нафталина. Снижение температуры плавления молекулярных кристаллов при нарушении плотных упаковок (бензол → толуол). Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул. Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы H-связей (слабая, средняя, сильная): интервалы энергии, расстояний  $\text{X} \cdots \text{Y}$ , углов  $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{F}$ ). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы из H-связанных молекул. Органические ротационные фазы (метан, адамантан, высшие n-алканы).

## Литература

1. П.М.Зоркий, *Симметрия молекул и кристаллических структур*, МГУ, 1986.
- 1а. П.М.Зоркий, Н.Н.Афонина, *Симметрия молекул и кристаллов*, МГУ, 1979.
2. Т.В.Богдан. *Основы рентгеновской дифрактометрии*. М.: химфак МГУ, 2012.
3. М.А. Порай-Кошиц, *Основы структурного анализа химических соединений*, М., Высшая школа, 1987.
4. Г.Б.Бокий, *Кристаллохимия*, 3-е изд., М., 1971
5. А. Вест, *Химия твердого тела*, М., Мир, 1988; т.1, гл. 7, 8.
6. Г. Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, М., Мир, 1971, гл. 9-14. п.п. 4 и 5 из Интернет - [www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem](http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryschem/welcome-cryschem)
7. О.Г.Гринева, Материалы по курсу кристаллохимии <http://www.crystem.ru>

## Дополнительная литература

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