

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета,  
Акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«27» февраля 2017 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**  
**Кристаллохимия**

**Уровень высшего образования:**  
Специалитет

---

**Направление подготовки (специальность):**  
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

**Направленность (профиль) ОПОП:**  
Аналитическая химия, Биоорганическая химия, Высокомолекулярные соединения, Коллоидная химия, Лазерная химия, Медицинская химия и тонкий органический синтез, Нанобиоматериалы и нанобиотехнологии, Неорганическая химия, Нефтехимия, Органическая химия, Радиохимия, Физическая химия, Фундаментальная и прикладная энзимология, Химия молекулярных и ионных систем, Химическая кинетика, Химия высоких энергий, Химия и технология веществ и материалов, Химия твердого тела, Электрохимия

**Форма обучения:**  
очная

---

Рабочая программа рассмотрена и одобрена  
Учебно-методической комиссией факультета  
(протокол №1 от 27.01.2017)

Москва 2017

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 22 июля 2011 года № 729 (в редакции приказов МГУ от 22 ноября 2011 года № 1066, от 21 декабря 2011 года № 1228, от 30 декабря 2011 года № 1289, от 27 апреля 2012 года № 303, от 30 декабря 2016 года № 1671).

Год (годы) приема на обучение

2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018, 2018/2019

1. Наименование дисциплины (модуля): **Кристаллохимия**

2. Уровень высшего образования – **специалитет.**

3. Направление подготовки: **04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.**

4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: базовая часть ООП, блок ХД.

5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

<b>Компетенция</b>	<b>Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)</b>
<b>УК-1.С</b> Способность формулировать научно обоснованные гипотезы, создавать теоретические модели явлений и процессов, применять методологию научного познания в профессиональной деятельности	<b>Уметь:</b> формулировать научные гипотезы при обсуждении литературных и собственных данных <b>Уметь:</b> формулировать конкретные структурно-химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе кристаллохимии <b>Владеть:</b> приемами построения графиков точечных и простейших пространственных групп, методами определения орбит группы
<b>УК-4.С</b> Способность осуществлять письменную и устную коммуникацию на государственном языке Российской Федерации в академической и профессиональной сферах на основе современных коммуникативных технологий	<b>Уметь:</b> выбирать коммуникативно приемлемый стиль делового общения, использовать необходимые языковые средства, тактики и стратегии для решения коммуникативных задач в академической и профессиональной сферах <b>Уметь:</b> работать с учебными и научными текстами разного уровня сложности, отвечающими задачам профессиональной деятельности
<b>ОПК-1.С.</b> Способность решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов	<b>Знать:</b> основные законы и закономерности строения кристаллических веществ <b>Уметь:</b> пользоваться данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа в химических исследованиях, обобщать полученные результаты
<b>ОПК-4.С.</b> Способность создавать математические модели профессиональных задач, учитывать ограничения и границы применимости моделей, интерпретировать полученные математические результаты	<b>Знать:</b> способы аналитического и графического представления кристаллической структуры <b>Уметь:</b> представлять кристаллические структуры в аналитическом и графическом виде

<b>ОПК-7.С.</b> Способность собирать, анализировать, обрабатывать и представлять информацию с использованием современных компьютерных технологий, общих и профессиональных баз данных	<b>Владеть:</b> навыками поиска структурно-химических данных в открытых источниках (в том числе, в банках структурных данных) и применения их при решении практических химических задач
---	---

6. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:  
*Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетные единицы, всего 108 часов, из которых 78 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 36 часов занятия семинарского типа, 2 часа групповых консультаций, 4 часа мероприятий промежуточной аттестации), 30 часов составляет самостоятельная работа учащегося.*

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.  
 Для того чтобы формирование данной компетенции было возможно, обучающийся должен

**знать:** основы математического анализа, линейной алгебры, теории вероятности в объеме соответствующих курсов Химического факультета МГУ;

**уметь:** формулировать и решать конкретные задачи на основе законов и закономерностей, усвоенных в различных курсах; получать расчетные оценки искомых величин, проводить их математическую обработку, обобщать полученные результаты;

**владеть:** навыками работы с использованием вычислительной техники, навыками поиска необходимых данных в открытых источниках (в том числе, в информационных базах данных).

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля),  форма промежуточной атте-	Всего (часы)	В том числе	
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них	Самостоятельная работа обучающегося, часы из них

		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	<b>Всего</b>	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов.п.	<b>Всего</b>
Точечные группы симметрии конечных фигур и молекул	<b>8</b>	4	4				<b>8</b>			
Группы симметрии кристаллов	<b>14</b>	6	6 (2)			2(*)	<b>14</b>			
Методы исследования атомной структуры кристаллов	<b>14</b>	8	6				<b>14</b>			
Атомная структура простых веществ	<b>8</b>	4	4				<b>8</b>			
Структурные типы бинарных и тройных соединений	<b>14</b>	6	6(2)			2(*)	<b>14</b>			
Основные направления современной кристаллохимии	<b>14</b>	8	6				<b>14</b>			
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>	<b>36</b>			2		4				30
<b>Итого</b>	<b>108</b>	<b>36</b>	<b>36</b>	<b>2</b>		<b>4</b>	<b>78</b>			<b>30</b>

(\*) контрольная работа во время семинарского занятия

Содержание разделов:

Темы лекций:

Наименование раздела	Содержание раздела
Точечные группы симметрии конечных фигур и молекул	Операции и элементы симметрии. Взаимодействие операций. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Группа операций симметрии. 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 (группы Кюри).
Группы симметрии кристаллов	Трансляционная симметрия и кристаллическая решетка, параметры элементарной ячейки. Кристаллографические закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, кристаллографические классы, классы Лауэ. Связь кристаллографического класса с физическими свойствами. Решетки Браве. Фракционные координаты точки в элементарной ячейке. Кристаллографические направления и кристаллографические плоскости в решетке..
	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. 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, их построение по правилам взаимодействия элементов симметрии. Интернациональные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах.
Методы исследования атомной структуры кристаллов	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.

	<p>Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, понятие об обратной решетке. Индицирование порошковых дифрактограмм в рентгенофазовом анализе. Относительные интенсивности рефлексов, корундовое число. Закон Фриделя. Банк порошковых данных ICDD. Систематические погасания рефлексов.</p> <p>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. Представление данных РСА в химических статьях. Банки структурных данных: поиск и обработка содержащейся в них структурной информации.</p>
<p>Атомная структура простых веществ</p>	<p>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. 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>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>\alpha</math> <math>N_2</math>. 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>
<p>Структурные типы бинарных и тройных соединений</p>	<p>Бинарные соединения, построенные по принципу плотной упаковки анионов с катионами в пустотах. Ионные кристаллохимические радиусы. Простейшие структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит, рутил, двухслойный и четырехслойный политипы <math>CdI_2</math>, <math>CdCl_2</math> и <math>Cs_2O</math>. «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в <math>\alpha</math> <math>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</math> <math>AgI</math>. Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов. Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин.</p> <p>Проявления ковалентного связывания в структурах <math>MoS_2</math>, <math>Cu_2O</math>, PtS. Полиморфные модификации <math>BN</math>, <math>SiO_2</math> (<math>\alpha</math> кварц, <math>\beta</math> тридимит, <math>\gamma</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>Характерные лигандные полиэдры в координационных соединениях. Мостиковая функция лигандов, координа-</p>

	<p>ционные полиэдры с общими вершинами. Структурные мотивы из ковалентно связанных атомов (островной, цепочечный, ленточный, слоистый, каркасный) в бинарных соединениях. Бинарные фазы с полианионами: <math>\text{CaC}_2</math>, <math>\text{FeS}_2</math> пирит, <math>\text{MgB}_2</math>. Связи металл-металл и кластеры металлов в бинарных производных низших степеней окисления, фрагменты <math>\text{M}_6(\text{O}_3\text{-X})_8</math> и <math>\text{M}_6(\text{O}_2\text{-X})_{12}</math> (октаэдры <math>\text{M}_6</math> с мостиками по граням и ребрам), фазы Шевреля. Клатраты и кристаллогидраты.</p>
<p>Основные направления современной кристаллохимии</p>	<p>Соли кислородных кислот. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Описание структур <math>\text{KClO}_4</math>, <math>\text{K}_2\text{PtCl}_6</math>, <math>\text{CaCO}_3</math> (кальцит, арагонит) по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон <math>\text{ZrSiO}_4</math>, гранаты <math>\text{A}^{\text{II}}_3\text{B}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3</math> (<math>\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3</math> – гроссуляр, <math>\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3</math> – пироп), <math>\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math> (YAG). Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов <math>\text{EO}_4</math> с общими вершинами. Принципы строения цеолитов, «содалитовый фонарь» в <math>\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2</math>.</p> <p>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 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; полиморфизм органических соединений. Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. Типы H-связей: интервалы энергии, расстояний <math>\text{X}\cdots\text{Y}</math>, углов <math>\text{X-H}\cdots\text{Y}</math> (X, Y = O, N, S, F). Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы H-связанных молекул. Соли карбоновых кислот, гидрофобное взаимодействие. Органические ротационные фазы и жидкие кристаллы.</p> <p>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> <p>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>

№ раздела	№ занятия	Тема семинарских занятий
1	1	Точечные группы: система Шенфлиса
	2	Точечные группы: система Германа-Могена
2	3	Решетки Браве и кристаллографические классы.
	4	Открытые операции симметрии
	5	Пространственные группы
3	6	Формула Брегга и рентгенофазовый анализ (РФА). Банк порошковых данных ICDD.
	7	Обратная решетка. Структурная амплитуда. Прямая и обратная задачи рентгеноструктурного анализа
	8	Расшифровка и уточнение кристаллических структур
4	9	Шаровые упаковки. Структурные типы металлов. Металлические радиусы.
	10	Структурные типы неметаллов. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы.
5	11	Структурные типы бинарных соединений. Ионные радиусы.
	12	Принципы строения тройных соединений. Смешанные оксиды, перовскиты и шпинели.
	13	Мотивы из ковалентно связанных атомов в бинарных и тройных соединениях. Координационные полиэдры
6	14	Компьютерные средства визуализации кристаллических структур.
	15	Соли кислородных кислот. Банк неорганических структурных данных. Цеолиты
	16	Кристаллы органических и координационных соединений. Кембриджский банк структурных данных
		2 контрольные работы во время семинарских занятий

#### 9. Образовательные технологии:

- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

#### 10. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):

№ раздела	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение
-----------	-----------	--

1	1 – 2	Вопросы для подготовки к контрольной №1.
2	3 – 5	Вопросы для подготовки к контрольной №2. Дополнительно: Пользование Интернациональными таблицами
3	6 – 8	Вопросы к семинарам №№ 6 – 8. Выполнение домашнего задания по рентгенофазовому анализу
4	9 – 10	Вопросы для подготовки к контрольной №3.
5	11 – 13	Вопросы для подготовки к контрольной №3. Дополнительно: Компьютерные средства визуализации кристаллических структур
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

#### 11. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

##### **Основная литература**

1. П.М.Зоркий, Симметрия молекул и кристаллических структур, МГУ, 1986.
2. П.М.Зоркий, Н.Н.Афолина, 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.Пущаровский, 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

Учебные материалы, лекции в pdf-формате и компьютерные иллюстрации для подготовки к экзамену расположены на сайте [www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem](http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem)

12. Язык преподавания – русский

13. Преподаватели:

**Словохотов Юрий Леонидович**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ

### **Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения**

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - экзамена. На экзамене проверяется достижение результатов обучения, перечисленных в п.5.

#### **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,  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -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,  $\alpha$ - и  $\beta$ -Sn. Политипы графита. Мотивы расположения молекул в  $\alpha$ - $\text{N}_2$ ,  $\beta$ - $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , структурном типе  $\text{Cl}_2$  ( $I_2$ ), полиморфах фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Бесконечные мотивы в структурах черного фосфора,  $\alpha$ -As (Sb, Bi),  $\alpha$ -Se (Te). Соотношение длин связей и несвязывающих контактов в кристаллах простых веществ при движении сверху вниз по подгруппе в Периодической системе.

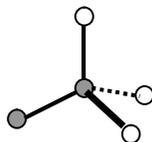
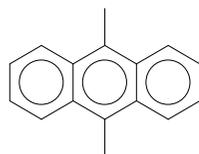
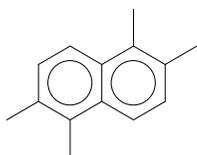
Плотная упаковка анионов с катионами в пустотах в бинарных соединениях. Ионные радиусы. Структурные типы CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs,  $\text{CaF}_2$ . Строение  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\text{C}_{60}\text{M}_3$ ,  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот),  $\text{AlF}_3$  (антикорундовый мотив). Слоистые структуры  $\text{LiOH}$  и  $\text{PbO}$  (анти- $\text{LiOH}$ ), политипов  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  (анти- $\text{CdCl}_2$ ),  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

Структуры бинарных соединений с ковалентным связыванием: BN (кубический и гексагональный),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , PtS,  $\text{MgB}_2$ . Принципы строения HgS (киноварь, метациннабарит),  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ , Структурные типы перовскита  $\text{ABO}_3$  ( $\text{ReO}_3$ ) и шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

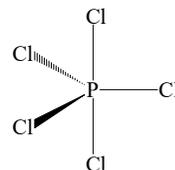
### Варианты контрольных работ

К разделу 1

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



12



1,2,5,6-тетрафторнафталин

1,6-дифторантрацен

тиосульфат-анион  $S_2O_3^{2-}$

$PCl_5$

тригональная  
бипирамида

2. Выпишите обозначения указанных ниже групп в другой системе

$C_{4h}$

$S_4$

$C_{4v}$

$D_5$

$D_{5h}$

$m$

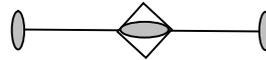
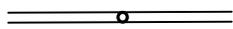
$\bar{3}m$

$5m$

$\bar{6}m2$

$m\bar{3}$

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  $\sigma$ , совпадающей с плоскостью рисунка

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

(а) плоскости  $\sigma$  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:

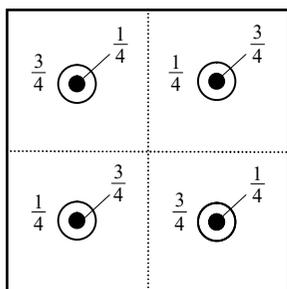
Cu, Mg, белое олово, лонсдейлит,  $CdI_2$ ,  $Li_2O$ ,  $I_2$ ,  $H_2$ , CsCl,  $Cu_3Au$ , вюрцит, NiAs,  $\sqrt{3}\sqrt{3}N_2$ ,

$NbS_2$ , He, Ge, серый мышьяк, Zn,  $\sqrt{3}\sqrt{3}Po$ , ромбическая сера,  $TiO_2$  анатаз,  $\sqrt{3}\sqrt{3}Fe$ , Hg.

2. В тернарном соединении  $A_mB_nX_p$  катионы A и анионы X расположены по мотиву флюорита, а катионы B занимают оставшиеся пустоты в этом мотиве. Определите состав соединения и геометрию координационного окружения катионов B 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,  $\sqrt{3}\sqrt{3}120^\circ$

атом  $x/a$   $y/b$   $z/c$

M(1) 2/3 1/3 1/4

M(2) 2/3 1/3 3/4

$$\begin{array}{l} X(1) \quad 1/3 \quad 2/3 \quad 1/2 \\ X(2) \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

**Вопросы для подготовки к экзамену:**

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. Диагональные 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,  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -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  $Nb_3Sn$  (« $\alpha$ -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  $\alpha$ - $N_2$ ,  $\beta$ - $N_2$ ,  $H_2$ . 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,  $CaF_2$ ,  $TiO_2$  (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  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , антикорундовый мотив заполнения пустот ( $AlF_3$ ). Твердые растворы замещения, рубин. Слоистые структуры LiOH и PbO (анти-LiOH), политипов  $CdI_2$ ,  $Cs_2O$  (анти- $CdCl_2$ ),  $MoS_2$  и  $NbS_2$ , галогенидов и гидроксидов  $MX_3$ . Ионные радиусы.

14. Структуры бинарных соединений с ковалентным связыванием. Структуры BN (кубический и гексагональный),  $Cu_2O$ , PtS,  $MgB_2$ . Принципы строения HgS (киноварь, метациннабарит),  $BeCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $FeS_2$  (пирит, марказит),  $CaC_2$ ,  $CaSi_2$ ,  $LaB_6$ . Фазы Цинтля. Мостиковая координация  $\alpha$ -галогенидных и  $\alpha$ -халькогенидных лигандов. Кластерные фрагменты  $M_4(\alpha_3-X)_4$ ,  $M_6(\alpha_3-X)_8$  и  $M_6(\alpha_2-X)_{12}$  в низших галогенидах и халькогенидах переходных металлов, фазы Шевреля. Принципы строения полиморфных модификаций  $SiO_2$  (кварц,  $\alpha$ -тридимит,  $\beta$ -кристобалит, стишовит) и ионного проводника  $\alpha$ -AgI.

15. Сверхструктурное упорядочение в «бинарных» структурных типах (ильменит  $FeTiO_3$ , халькопирит  $CuFeS_2$ ). Структурные типы перовскита  $ABO_3$  и  $ReO_3$ , структура  $Na_xWO_3$ . Принципы строения нормальных и обращенных шпинелей, примеры соединений. Нестехиометрические шпинели (тип  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ).

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 Ih и 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 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 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  $\text{M}_{12}\text{X}^{\text{n}+}\text{O}_{40}^{(8-\text{n})-}$  (где  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X}^{\text{n}+} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ ).
19. Молекулярные кристаллы органических соединений. Стандартные длины одинарных и кратных связей C–C. Ковалентные и вандер-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  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листа. Фибриллярные, мембранные и глобулярные белки. Плотная упаковка элементов вторичной структуры на «поверхности» белковой глобулы. Понятие о РСА белков на синхротронном излучении.

### Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
Оценка \ Результат	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

<b>РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>	<b>ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ</b>
Знать: основные законы и закономерности строения кристаллических веществ Знать: способы аналитического и графического представления кристаллической структуры	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене
Уметь: формулировать научные гипотезы при обсуждении литературных и собственных данных Уметь: формулировать конкретные структурно-химические задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе кристаллохимии Уметь: выбирать коммуникативно приемлемый стиль делового общения, использовать необходимые языковые средства, тактики и стратегии для решения коммуникативных задач в академической и профессиональной сферах Уметь: работать с учебными и научными текстами разного уровня сложности, отвечающими зада-	Мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене

<p>Уметь: пользоваться данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа в химических исследованиях, обобщать полученные результаты профессиональной деятельности</p> <p>Уметь: представлять кристаллические структуры в аналитическом и графическом виде</p>	
<p>Владеть: приемами построения графиков точечных и простейших пространственных групп, методами определения орбит группы</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>