

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

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/С.Н. Калмыков/
«31» августа 2021 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 ионных и молекулярных 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 №7 от 07.07.2021)

Москва 2021

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 29 декабря 2018 года № 1770.

Год (годы) приема на обучение 2021/2022

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

2. 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.

Компетенция	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p>УК-1.С Способен формулировать научно обоснованные гипотезы, создавать теоретические модели явлений и процессов, применять методологию научного познания в профессиональной деятельности</p>	<p>УК-1.С.2 Формулирует научно обоснованные гипотезы, создает теоретические модели явлений и процессов</p>	<p>Уметь: формулировать научные гипотезы, используя знания о закономерностях строения веществ в кристаллическом состоянии Уметь: использовать данные структурного анализа в планировании химических исследований. Владеть: аппаратом теории симметрии применительно к описанию строения конечных и бесконечных объектов Уметь: анализировать симметрию и системы эквивалентных позиций конечных и бесконечных объектов</p>
<p>УК-6. Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе, на иностранном языке (иностранных языках), для академического и профессионального взаимодействия</p>	<p>УК-6.С.5 Демонстрирует навыки работы с текстами высокого уровня сложности, создания и презентации текстов, предназначенных для устной и письменной коммуникации</p>	<p>Уметь: читать и понимать научную литературу, посвященную исследованиям строения веществ в кристаллическом состоянии Уметь: грамотно описывать результаты структурных исследований Уметь: работать с учебными и научными текстами разного уровня сложности, отвечающими задачам профессиональной деятельности</p>
<p>ОПК-1.С. Способен решать современные проблемы фундаментальной и прикладной химии, используя методологию научного подхода и систему фундаментальных химических понятий и законов</p>	<p>ОПК-1.С.1. Воспринимает информацию химического содержания, систематизирует и анализирует ее, оценивает актуальность и степень новизны данных</p>	<p>Знать: принципы пространственной организации веществ разных классов (неорганических и органических) в кристаллическом состоянии Уметь: формулировать и решать конкретные задачи на основе законов и закономерностей, освоенных в курсе кристаллохимии Знать: актуальные направления развития структурной химии Уметь: формулировать конкретные структурно-химические задачи для фундаментальных и практических приложений</p>

ОПК-4.С. Способен создавать математические модели профессиональных задач, учитывать ограничения и границы применимости моделей, интерпретировать полученные математические результаты	ОПК-4.С.1 Предлагает математические и (или) физические модели химических процессов	Знать: разные уровни описания кристаллических структур Уметь: описывать кристаллическую структуру веществ в аналитическом и графическом виде
ОПК-7.С. Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности	ОПК-7.С.1 Использует современные компьютерные технологии при сборе информации химического профиля с использованием общих и профессиональных баз данных	Знать: возможности и ограничения современных методов исследования структуры веществ в кристаллическом состоянии Владеть: навыками поиска структурно-химических данных в банках структурных данных
	ОПК-7.С.2 Использует современные компьютерные технологии при анализе, обработке и представлении результатов профессиональной деятельности	Владеть: навыками работы с компьютерными программами визуализации кристаллических структур Уметь: анализировать и обобщать результаты структурных исследований

3. 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.

4. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Для того чтобы формирование данной компетенции было возможно, обучающийся должен

Знать: основы строения неорганических веществ в объеме соответствующего курса Химического факультета МГУ

Знать: определение и свойства векторов, матриц, определителей, комплексных чисел в объеме курса «Линейной алгебры», изучаемого на Химическом факультете МГУ

Знать: основные геометрические фигуры и полиэдры на уровне средней школы

Знать: принципы пространственного строения органических молекул на уровне средней школы

Владеть: базовыми знаниями об интегральном и дифференциальном исчислении, разложении периодической функции в ряд Фурье в объеме курса «Математического анализа», изучаемого на Химическом факультете МГУ

Владеть: знаниями о геометрической оптике, законах распространения света в объеме курса «Физика», изучаемого на Химическом факультете МГУ

Владеть: навыками работы с использованием вычислительной техники, навыками поиска данных в открытых источниках

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	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	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов.п.	Всего
Симметрия конечных и бесконечных объектов	26	10	14 (2)			2(*)	26			
Методы исследования атомной структуры кристаллов	12	8	4				14			
Описательная кристаллохимия	36	18	18(2)			2(*)	36			
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>	36			2		4				30
Итого	108	36	36	2		4	78			30

(*) контрольная работа во время семинарского занятия

15. Содержание разделов.

Наименование раздела	Содержание раздела
Симметрия конечных и бесконечных объектов	<p>1. Операции и элементы симметрии. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей. Группа операций симметрии. Взаимодействие операций. Точечные группы геометрических фигур и молекул.</p> <p>2. Категории симметрии и семейства точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Формула Эйлера. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек. Предельные группы бесконечного порядка (группы Кюри).</p> <p>3. Симметрически независимая область фигуры. 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.</p> <p>4. 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.</p> <p>5. 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.</p>
Методы исследования атомной структуры кристаллов	<p>6. Кристаллографические направления и кристаллографические плоскости в решетке. 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.</p> <p>7. Порошковая дифрактометрия. Блок-схема рентгеновского дифрактометра. Мозаичное строение реального кристалла, зависимость полуширины рефлекса от размера области когерентного рассеяния, формула Шерера. Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов, 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>8. Метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Атомный фактор рассеяния. Интегральные интенсивности рефлексов и структурные амплитуды F_{hkl}. Понятие о проблеме фаз и методах расшифровки кристаллических структур. Основные этапы рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Параметры тепловых колебаний, R-фактор. Представление данных РСА в химических статьях.</p> <p>9. Топологический анализ электронной плотности. Получение структурных данных методами нейтронографии и электронографии.</p>
<p>Описательная кристаллохимия</p>	<p>10. Структуры металлов: плотные и плотнейшие шаровые упаковки (ПК, ПГ, ОЦК, ГПУ, ГЦК); Полиморфизм и изоморфизм металлов, многослойные шаровые упаковки. Понятие о кластерах и наночастицах металлов.</p> <p>11. Пустоты в шаровых упаковках. Твердые растворы внедрения. 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 поли-типы CdI_2, $CdCl_2$ и Cs_2O.</p> <p>12. Мотивы заполнения пустот в бинарных соединениях. «Корундовый» и «антикорундовый» мотив заполнения пустот. Корреляции свойств бинарных соединений со структурой и соотношением радиусов ионов. Изоморфное замещение катионов в кристаллах, рубин. Принципы построения тройных соединений: халькопирита $CuFeS_2$, ильменита $FeTiO_3$, перовскитов ABO_3, нормальных и обращенных («инвертированных») шпинелей AB_2O_4. Строение ReO_3 и Na_xWO_3; переход кубического $BaTiO_3$ в сегнетоэлектрическую фазу.</p> <p>13. 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, графита, Si, Ge, Sn, I₂, кристаллических инертных газов. Ротационные фазы H_2 и N_2. Мотивы из атомов и расположение молекул в кристаллах фуллерена C_{60}, N_2, белого и черного фосфора, желтого и серого As, ромбической и моноклинной серы S_8, 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>14. Проявления ковалентного связывания в структурах бинарных соединений. Полиморфные модификации BN, SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит, стишовит), H_2O (лед Ih и лед Ic). 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.</p> <p>15. Соли кислородных кислот. Типы координации анионов и их склонность к агрегации в рядах нитраты – карбонаты – бораты и перхлораты – сульфаты – фосфаты – силикаты. Описание структур $KClO_4$, K_2PtCl_6, $CaCO_3$ (кальцит, араго-</p>

нит) по аналогии с простыми структурными типами. Структуры водных солей. Силикаты. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов. Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов ЭО₄ с общими вершинами. Принципы строения цеолитов.

16. Органическая кристаллохимия. Стандартные длины одинарных и кратных связей С–С. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов–органогенов: С, Н, О, N, F, Cl, Br. Характерные элементы симметрии и преобладающие пространственные группы для органических соединений. Структурные классы. 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. Паркетный мотив и стопки в расположении уплощенных молекул; комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли.

17. Дизайн и предсказание структуры кристаллических соединений. Структурообразующая роль невалентных контактов. Супрамолекулярные синтоны. Водородные связи. Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы Н-связанных молекул. Галогенные и халькогенные связи. Расчет энергии органических кристаллов методом атом-атомных потенциалов. Полиморфизм и твердые растворы органических соединений. Органические ротационные фазы и жидкие кристаллы.

18. Кембриджский банк структурных данных (CSD): банк кристаллических структур для органических, металлоорганических и координационных соединений. Визуализация кристаллических структур по программам Mercury и Diamond. связей и невалентных контактов в простых веществах неметаллов.

№ раздела	№ занятия	Тема семинарских занятий
1	1	Точечные группы: графическое изображение элементов симметрии. Инверсионные и поворотные оси.
	2	Точечные группы: символика Шенфлиса и Германа-Могена
	3	Решетки Браве и кристаллографические классы.
	4	Открытые операции симметрии: винтовые оси и плоскости скольжения.
	5-6	Пространственные группы.
2	7	Формула Брегга. Обратная решетка Рентгенофазовый анализ (РФА). Банк порошковых данных ICDD.
	8	Структурная амплитуда. Прямая и обратная задачи рентгеноструктурного анализа. Расшифровка и уточнение кристаллических структур
3	9	Шаровые упаковки. Структуры металлов.
	10-11	Структурные типы бинарных и тройных соединений, описываемых в рамках ионной модели.

	12	Структурные типы неметаллов. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы.
	13	Мотивы из ковалентно связанных атомов в бинарных и тройных соединениях.
	14	Компьютерные средства визуализации кристаллических структур неорганических соединений.
	15	Соли и солеобразные соединения.
	16	Принципы строения кристаллов органических соединений.
	17	Структурные классы органических кристаллов
	18	Поиск структурной информации в открытых источниках. Кембриджский банк структурных данных.
		3 контрольные работы во время семинарских занятий

6. Образовательные технологии:

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

7. 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.
	3 – 5	Вопросы для подготовки к контрольной №2. Дополнительно: Пользование Интернациональными таблицами
2	6 – 9	Вопросы к семинарам №№ 6 – 8. Выполнение домашнего задания по рентгенофазовому анализу
3	10 – 14	Вопросы для подготовки к контрольной №3. Дополнительно: Компьютерные программы визуализации кристаллических структур
	15 – 18	Программы поиска структурной информации в базах данных Дополнительно: Методы дифракционного исследования структуры полимеров и биополимеров. Структурные исследования белков с использованием СИ

8. Ресурсное обеспечение:

- Материалы к занятиям, презентации к лекциям расположены на сайте дистанционного обучения химического факультета МГУ <https://sdo.chem.msu.ru/>

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу:

Со всех компьютеров МГУ организован доступ к полным текстам научных журналов и книг на русском и иностранных языках. Доступ открыт по IP-адресам, логин и пароль не требуются: <http://nbgmu.ru/>

Основная литература

1. П.М.Зоркий, Симметрия молекул и кристаллических структур, МГУ, 1986.
2. П.М.Зоркий, Н.Н.Афони́на, 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
9. Никольский А. Б., Суворов А. В. Общая и неорганическая химия в 2 т. 6-е изд., испр. и доп. Учебник для вузов. Юрайт. 2021.

Материально-техническое обеспечение – лекционная аудитория (поточная) с техникой для презентация материала

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели:

Лысенко Константин Александрович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии МГУ

Богдан Татьяна Вениаминовна, кандидат химических наук, доцент 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 промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.2.

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 и Германа-Могена. Перевод символов точечных групп из одной системы в другую. Связь порядков инверсионных осей с порядками зеркально-поворотных осей системы Шенфлиса. Категории симметрии (низшая, средняя, высшая). Группы низшей категории симметрии. Семейства групп средней категории симметрии. Группы высшей категории симметрии, их порядки. Симметрия правильных многогранников (платоновых тел). Предельные точечные группы. Орбита точечной группы, кратность орбиты и локальная симметрия ее точек.

Раздел 1, КР-2: группы симметрии кристаллов.

Элементарная ячейка кристалла, параметры ячейки. Обозначения примитивных и центрированных кристаллических решеток. 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. Построение простейших графиков пространственных групп и определение их орбит.

Раздел 3, КР-3: Основные структурные типы простых веществ и бинарных соединений.

Строение металлов, плотные и плотнейшие шаровые упаковки, размеры пустот. Металлические радиусы. Структурные типы Cu, Mg, альфа-Fe, альфа-Рo. Многослойные упаковки. Искажения идеальных упаковок в структурах Zn, Cd, In, Hg. Твердые растворы замещения, фазовый переход с упорядочением (Cu₃Au). Структуры алмаза, лонсдейлита, гексагонального графита, Sn. Мотивы расположения молекул в N₂, H₂, структурном типе Cl₂ (I₂), полиморфах фуллерена C₆₀. Бесконечные мотивы в структурах черного фосфора, серого As (Sb, Bi), серого 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,

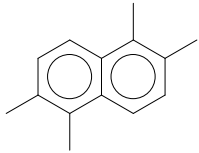
ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, CaF₂. Строение TiO₂ (рутил), C₆₀M₃, корунда Al₂O₃ (корундовый мотив заполнения октаэдрических пустот), AlF₃ (антикорундовый мотив). Слоистые структуры LiOH и PbO (анти-LiOH), CdI₂, Cs₂O (анти-CdCl₂), MoS₂ и NbS₂, FeCl₃. Структуры бинарных соединений с ковалентным связыванием: BN (кубический и гексагональный), Cu₂O, PtS, MgB₂. Принципы строения кристаллических модификаций HgS (киноварь, метациннабарит), BeCl₂, PdCl₂, FeS₂, CaC₂, Структурные типы перовскита ABO₃ (ReO₃) и шпинели АВ₂O₄.

Варианты контрольных работ

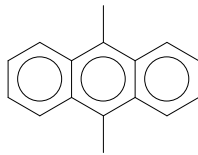
К разделу 1.

Контрольная 1.

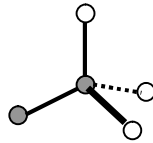
1. Определите точечную группу (международный символ, символ Шёнфлиса) и категорию (низшая, средняя, высшая) для следующих молекул:



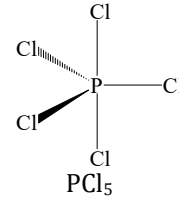
1,2,5,6-тетрафторнафталин



1,6-дифторантрацен



тиосульфат-анион
S₂O₃²⁻

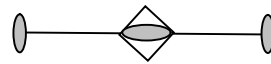
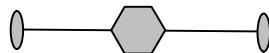
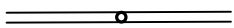


тригональная
бипирамида

2. Выпишите обозначения указанных ниже групп в другой системе

C_{4h} S₄ C_{4v} D₅ 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.

Контрольная 2.

1. Изобразите на проекции систему эквивалентных точек

(а) для оси 4₂, проходящей перпендикулярно плоскости рисунка.

(б) для плоскости π , совпадающей с плоскостью рисунка

2. Изобразите на рисунке расположение элементов симметрии, возникающих в результате взаимодействия
 (а) плоскости m и перпендикулярной, (б) оси $\bar{3}$ и перпендикулярной к ней
 к ней оси 2_1 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: $P6/mcc$ $I2_13$ $I4_1/amd$ $Cmc2_1$ $Ccsm$ $C2/c$

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 разделу 3.

Контрольная 3.

1. Опишите 2-4 структурных типа бинарных соединений, описываемых в терминах шаровых упаковок, в которых кристаллизуются оксиды металлов.
2. Опишите кристаллическую структуру алмаза. Приведите примеры простых веществ и бинарных соединений, в которых реализуется подобный мотив размещения атомов.
3. По сингонии и координатам атомов изобразите проекцию элементарной ячейки. Определите состав и структурный тип соединения, число формульных единиц в ячейке и координацию атомов (координационные полиэдры и координационные числа).

Гексагональная сингония, $c/a \approx 1.63$

атом	x/a	y/b	z/c
X(1)	1/3	2/3	1/4
X(2)	2/3	1/3	3/4
A(1)	0	0	0

4. Приведите по 2-3 примера простых веществ, кристаллы которых состоят из молекул (островные мотивы, 0D), слоев (двумерные мотивы, 2D) и ажурных каркасов (трехмерные мотивы, 3D)

0D

2D

3D

Раздел 2.

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

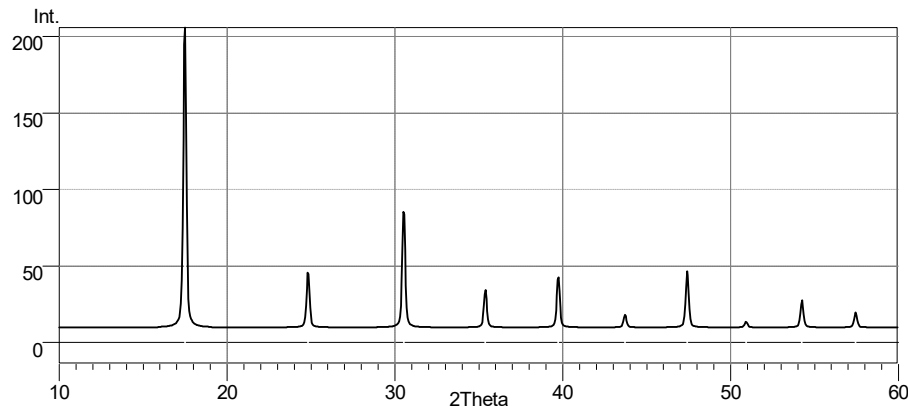
К разделу 2. Домашнее задание

Проиндицируйте дифрактограмму неизвестного вещества кубической сингонии, результаты оформите в виде таблицы.

По погасаниям определите центрировку кристаллической решетки, рассчитайте параметр решетки. Определите по справочной таблице, что это за вещество.

	$2\theta, ^\circ$	$I/I_{max}, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{лит}}, \text{Å}$	$I_{\text{лит}}, \%$	$10^4/d^2$	$h^2+k^2+l^2$	h	k	l	$a, \text{Å}$
1											
2											
3											
4											

Mo $K_{\alpha 1}$ $\lambda = 0.7093 \text{ Å}$



Вопросы для подготовки к экзамену:

1. Операции и элементы симметрии. Собственные и несобственные вращения, хиральные фигуры. Геометрические образы несобственных вращений в системах Шенфлиса и Германа-Могена, взаимосвязь порядков зеркально-поворотных и инверсионных осей. Категории симмет-

рии 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 закрытые элементы симметрии. Сингонии, голоэдрические группы, 32 кристаллографические точечные группы (кристаллические классы), 11 центросимметричных кристаллографических точечных групп (классы Лауэ). Примитивные и центрированные решетки; типы решеток 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 симметрии второго порядка: а) между собой (сочетания: две взаимно-перпендикулярных плоскости, ось второго порядка и перпендикулярная ей плоскость, две взаимноперпендикулярных оси второго порядка); б) с перпендикулярными и наклонными трансляциями. Взаимодействие осей симметрии высшего порядка с перпендикулярными 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 групп триклинной и моноклинной сингоний: $P1$, $P\bar{1}$, $P2$, $P2_1$, $C2$, Pm , Pc , Cm , Cs , $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$. Графики пространственных групп кристаллических классов 222 , $mm2$, $Pmm2$ с примитивной решеткой. Простые графики групп средней категории: $P4$, $I4$, $P4_1$, $P4_2$, $P\bar{4}$, $P3$, $P3_1$, $P\bar{3}$, $P\bar{6}$, $P6$, $P6_1$, $P6_2$, $P6_3$). 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.

6. Связь индексов hkl с межплоскостными расстояниями для кристаллов орторомбической, тетрагональной и кубической сингоний, индексирование 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} . 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.

8. 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 в структурах металлов. Полиморфизм и изоморфизм металлов, многослойные шаровые упаковки (La, Sm). Искажения плотнейших упаковок в структурах Zn, Cd, In и Hg. Твердые растворы замещения и внедрения, геометрические критерии для их образования. Простейший интерметаллид Cu_3Au , фазовый переход «порядок – беспорядок». Особенности строения простых веществ для элементов, примыкающих к неметаллам в Периодической системе (B, Ga, 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. Структуры алмаза, лонсдейлита, графита, Si, Ge, Cl_2 (I_2), кристаллических инертных газов. Принципы строения кристаллических N_2 , H_2 . Молекулярная и кристаллическая структура фуллерена C_{60} (гексагональная и кубическая модификации). Строение 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 сером As. 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 AX_2 : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит, вюрцит), NiAs, флюорит и антифлюорит. Строение фуллеридов M_3C_{60} (M = K, Rb, Cs, Tl). Упаковки анионов и заполнение пустот катионами в структурах LiOH, рутила, CdI_2 (двухслойного), CdCl_2 . «Корундовый» мотив из катионов и упаковка анионов в корунде Al_2O_3 , антикорундовый мотив в AlF_3 . Слоистые тригалогениды (AlCl_3) и дисульфиды (MoS_2).

11. Проявление ковалентного связывания металл-неметалл в кристаллических структурах. Структурный тип Cu_2O . Кристаллические модификации нитрида бора. Принципы строения кристаллических фаз кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит, стишовит), аналогии тридимит – лонсдейлит и кристобалит – алмаз. Бинарные фазы с полиатомными анионами: FeS_2 пирит и марказит, CaSi_2 , MgB_2 . Молекулярные кристаллы бинарных соединений: CH_4 , H_2O (лед Ih и лед Ic). Аналогии строения водных льдов Ih и Ic с кристаллическими фазами кремнезема и углерода. Принципы строения клатратных гидратов. Гидратные клетки в $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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: талнахит $(\text{Cu,Fe})\text{S} \rightarrow$ халькопирит CuFeS_2 , $\text{MgO} - \text{LiCoO}_2$, корунд $\text{Al}_2\text{O}_3 -$ ильменит FeTiO_3 , $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{AlPO}_4$. Заполнение катионами меньшего радиуса пустот в смешанной катион-анионной упаковке, структурный тип перовскита ABO_3 . Переход кубического BaTiO_3 в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу. Структурные особенности CaTiO_3 , ReO_3 , Na_xWO_3 (натрий-вольфрамовых бронз). Заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот в КПУ анионов O^{2-} катионами в шпинелях AB_2O_4 Принципы строения нормальных (MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4) и обращенных («инвертированных») шпинелей (Mg_2TiO_4 , Fe_3O_4).

13. Общие принципы строения солей с многоатомными анионами. Характерные координационные полиэдры атомов металла (к.ч. 7, 8) в солях и координационных соединениях. Описание структур $KClO_4$, K_2PtCl_6 , $CaCO_3$ (кальцит, арагонит), по аналогии с простыми структурными типами. Примеры орто-силикатов и орто-алюминатов: циркон $ZrSiO_4$, оливин $MgFeSiO_4$, гранаты $A^{II}_3B^{III}_2(SiO_4)_3$. Анионные циклы, цепи, ленты, слои и каркасы из тетраэдрических фрагментов $ЭO_4$ с общими вершинами. Метагерманатная и пироксеновая цепочки, амфиболовая лента: строение, состав и заряд элементарных звеньев. Тальковый слой $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$. Принципы строения цеолитов.

14. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы основных элементов-органогенов: С, Н, О, N, F, Cl. 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. 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. Влияние водородных связей на структуру и свойства кристаллов, мотивы из Н-связанных молекул. Органические ротационные фазы (метан, адамантан, высшие n-алканы).

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

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

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
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

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
<p>Знать: принципы пространственной организации веществ разных классов (неорганических и органических) в кристаллическом состоянии</p> <p>Знать: методы исследования кристаллической и атомной структуры веществ</p> <p>Знать: актуальные направления развития структурной химии</p> <p>Знать: разные уровни описания кристаллических структур</p> <p>Знать: возможности и ограничения структурных методов исследования веществ в кристаллическом состоянии</p>	Мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене
<p>Уметь: формулировать научные гипотезы, используя знания о закономерностях строения веществ в кристаллическом состоянии</p> <p>Уметь: пользоваться данными структурного анализа в химических исследованиях</p> <p>Уметь: читать и понимать научную литературу, посвященную исследованиям веществ в кристаллическом состоянии</p>	Мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене

<p>ском состоянии</p> <p>Уметь: грамотно описывать результаты структурных исследований</p> <p>Уметь: анализировать симметрию и системы эквивалентных позиций конечных и бесконечных объектов</p> <p>Уметь: формулировать конкретные структурно-химические задачи для фундаментальных и практических приложений</p> <p>Уметь: описывать кристаллическую структуру веществ в аналитическом и графическом виде Уметь: анализировать и обобщать результаты структурных исследований</p>	
<p>Владеть: аппаратом теории симметрии применительно к описанию строения конечных и бесконечных объектов</p> <p>Владеть: навыками поиска структурно-химических данных в банках структурных данных</p> <p>Владеть: навыками работы с компьютерными программами визуализации кристаллических структур</p>	<p>Мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>