

Кристаллохимия

образовательная программа направления 020100.62 Химия
цикл дисциплины направления, курсы по выбору

Цели и задачи изучения дисциплины

Цель дисциплины – изучение фундаментальных понятий, представлений и физико-химических моделей, используемых при описании структуры химических соединений в кристаллическом состоянии.

Задачи дисциплины:

- раскрыть роль симметрии и трехмерной периодичности при описании структуры кристаллических веществ;
- рассмотреть основные методы определения и количественного описания структуры кристаллов;
- разъяснить суть фундаментальных понятий и представлений кристаллохимии.

Студенты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

Иметь представление:

- о важнейших теоретических моделях, используемых в кристаллохимии для описания пространственного строения кристаллов и выявления зависимостей между их составом и строением;
- о возможностях рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа;
- о важнейших компьютерных базах кристаллоструктурных данных.

Знать:

- фундаментальные понятия, терминологию и символику кристаллохимии;
- систематику кристаллических структур важнейших классов простых и сложных неорганических и органических соединений;
- суть основных методов кристаллохимического анализа.

Уметь:

- использовать первичную кристаллоструктурную информацию для определения основных особенностей строения кристаллических веществ.
- решать задачи по кристаллохимии;
- осуществлять поиск необходимой кристаллоструктурной информации;

Быть способным:

- использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области неорганической химии.
- использовать полученные навыки работы для решения профессиональных и социальных задач.

6 семестр, зачет.

Всего часов 100, аудиторных 50

Краткое содержание

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи кристаллохимии. Кристаллохимия как часть химии и кристаллографии.

РАЗДЕЛ 1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Закрытые операции и элементы симметрии. Теоремы о сочетаниях закрытых элементов симметрии. Кристаллографические точечные группы симметрии. Международные символы и символы Шенфлиса. Единичные и полярные направления. Стереографические проекции кристаллов. Трансляции. Кристаллографические системы координат. Сингонии. Элементарная ячейка. Кристаллическая решетка. Решетки Бравэ. Открытые операции и элементы симметрии. Пространственные группы симметрии. Общие и частные правильные системы точек. Сайт-симметрия. Узловые ряды и узловые сетки. Межплоскостные расстояния. Миллеровские индексы. Число формульных единиц и рентгеновская плотность. Координационное число и

координационный полиэдр. Собственная симметрия координационных полиэдров, молекул и сложных ионов.

РАЗДЕЛ 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Структурные типы. Изоточечность, изоструктурность, изотипность. Полиэдрический метод изображения структур. Представление о теории плотнейших шаровых упаковок. Простейшие структурные типы и соотношения между ними. Описание структур в терминах шаровых упаковок и кладок. Семейства кристаллических структур. Островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Структуры с неоднородными фрагментами. Структуры со статистической и неполной упорядоченностью. Кристаллоструктурные характеристики атомов и химических связей. Общая теория межатомных взаимодействий. Межатомное расстояние и прочность связи. Валентное усилие связи. Основные типы кристаллохимических радиусов атомов (ионные, ковалентные, металлические, орбитальные, ван-дер-ваальсовы). Систематика кристаллических структур по типу связи. Гомо- и гетеродесмические структуры. Разбиение пространства. Разбиение Вороного-Дирихле. Важнейшие характеристики полиэдров Вороного-Дирихле. Принцип плотнейшего заполнения пространства. Принцип равномерности.

РАЗДЕЛ 3. ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Дифракция рентгеновских лучей. Уравнение Брэгга-Вульфа. Основные методы рентгенографии. Основы рентгенофазового анализа. Основные этапы анализа структуры кристалла. Представление о методах определения координат атомов. Структурные амплитуды. Распределение электронной плотности. Фактор расходимости. Современные источники кристаллоструктурной информации: Важнейшие компьютерные базы кристаллоструктурных данных: Кембриджская база кристаллоструктурных данных о строении органических, металлоорганических и координационных соединений, Боннская база кристаллоструктурных данных о строении неорганических соединений. Комплекс структурно-топологических программ TOPOS. Возможности компьютерных методов поиска и анализа кристаллоструктурной информации.

РАЗДЕЛ 4. ОПИСАНИЕ И СИСТЕМАТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Структуры простых веществ. Координация атомов. Правило Юм-Розери. Изменение характера структуры по группам периодической таблицы. Типы изоморфизма. Твердые растворы. Предел изоморфной замещимости и морфотропия. Изоморфизм с заполнением пространства. Типы полиморфизма. Политипия. Термодинамика полиморфных превращений. Механизм полиморфных превращений.

Структуры бинарных соединений. Интерметаллиды. Сплавы. Фазы Лавеса. Фазы Юм-Розери. Структуры соединений металлов с неметаллами (АХ). Структуры, описываемые в терминах шаровых упаковок и кладок. Факторы, определяющие выбор структурного типа. Роль типа химической связи. Особенности координации переходных и непереходных металлов. Кластеры.

Важнейшие структурные типы тернарных соединений. Правило Полинга о валентных усилиях связей. Структурный тип перовскита. Сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства веществ с искаженной структурой перовскита. Строение высокотемпературных проводников. Структурный тип шпинели. Нормальные и обращенные шпинели. Ферриты и их техническое значение. Связь строения и магнитных свойств соединений, кристаллизующихся по типу шпинели.

Островные структуры солей кислородсодержащих кислот. Структуры фосфатов и силикатов. Классификация структур силикатов. Зависимость физических свойств силикатов от их строения. Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм в силикатах. Природные и синтетические цеолиты, их структура и применение.

Строение координационных соединений. Особенности строения σ - и π -комплексов. Основные черты строения комплексонов. Основные факторы, влияющие на структуру кристаллов.

Органическая кристаллохимия. Стереохимия органических молекул. Соотношение собственной симметрии молекулы и симметрии позиции. Теория плотной упаковки молекул.

Молекулярное координационное число. Упаковка по принципу “выступ к впадине”. Специфические межмолекулярные контакты. Межмолекулярные водородные связи. Клатраты. Структуры полимеров и биополимеров. Белки и полинуклеотиды.

Строение реальных кристаллов. Важнейшие типы дефектов. Точечные дефекты. Дислокации. Мозаичность. Влияние дефектов кристаллов на их свойства. Доменные структуры. Квазикристаллы и несовершенные структуры. Ротационно-кристаллическое состояние. Особенности структуры твердых электролитов.