

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/

«30» мая 2014 г..

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

Теория и практика рентгеноструктурного анализа монокристаллов

Уровень высшего образования:

Подготовка кадров высшей квалификации

Направление подготовки (специальность):

04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль) ОПОП:

Физическая химия 02.00.04

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №4 от 29.05.2014)

Москва 2014

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 04.06.01 «Химические науки» на основе Образовательного стандарта, самостоятельно установленного МГУ имени М.В.Ломоносова (далее – ОС МГУ), утвержденного Приказом № 552 от 23.06.2014 г. по МГУ с учетом изменений в ОС МГУ, внесенных Приказом №831 по МГУ от 31.08.2015 г..

Год (годы) приема на обучение 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018,
2018/2019, 2019/ 2020

1. Краткая аннотация:

Курс «Теория и практика рентгеноструктурного анализа монокристаллов» предназначен для аспирантов, специализирующихся в области химии неорганических веществ и материалов. Рассмотрены теоретические основы дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, теоретические основы дифрактометрии и оборудование для монокристалльных экспериментов. Постановка и проведение монокристалльных структурных экспериментов, их связь с задачами эксперимента. Рассмотрены методы определения структур: метод Паттерсона, прямые (статистические) методы, метод изменения знака заряда (charge flipping), метод максимальной энтропии, методы Монте-Карло. Описаны основные пакеты программ для определения и уточнения структур. Рассмотрена общая схема определения и уточнения структур. Приведено использование нестандартных методов рентгеноструктурного анализа: метод выбранного атома (аномальное рассеяние), теоретические основы 3+d мерной кристаллографии (модулированные и композитные структуры).

2. Уровень высшего образования– подготовка научно-педагогических кадров в аспирантуре

3. Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки. **Направленность:** Физическая химия.

4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок 1 «Дисциплины (модули)», которую учащийся может освоить на выбор из списка предложенных в период обучения, отмеченный в базовом учебном плане, в течение 1 или 2 года обучения, во втором или четвертом семестре (по выбору аспиранта).

5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
СПК-2: Способность проводить расчетно-теоретические исследования физико-химической направленности с использованием современного программного обеспечения	Знать роль и возможности структурных исследований в неорганической химии Уметь использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ Уметь использовать современное программное обеспечение, предназначенное для

	расчета структурных и энергетических параметров веществ Уметь использовать современные программы для визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ
--	--

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 50 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (34 часов занятия лекционного типа, 8 часов индивидуальные консультации, 8 часов мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 70 часов составляет самостоятельная работа учащегося.

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

Знать: термины и понятия, известные из курсов общих курсов: «Математический анализ», «Аналитическая геометрия», «Линейная алгебра», «Физика», «Теория вероятности и математическая статистика», «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Кристаллохимия», а также спецкурсы, посвященные строению твердого тела.

Уметь: анализировать данные литературы.

8. 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					Самостоятельная работа обучающегося, часы			
		из них					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. ит.п.	Всего
Тема 1. Теоретические основы дифракции	32	16	-	-			16	16		16
Тема 2 Методы решения структур	16	4	-	-	4		8	8		8
Тема 3 Постановка и проведение монокристалльного дифракционного эксперимента	20	6	-	-	4		10	10		10
Тема 4 Программное обеспечение и общие подходы определения структур химических соединений	12	4	-	-			4	8		8

Тема 5 Особые методы структурного анализа: аномальное рассеяние, модулированные и композитные структуры	12	4	-	-			4	8		8
<i>Контрольная работа</i>	2		-	-		2	2			
Зачет «Определение структур соединений»	14		-	-		6	6	8		8
Итого	108	34	-	-	8	8	50	58		58

8. Образовательные технологии

Проводятся традиционные лекции интерактивные лекции, в ходе которых аспиранты под контролем лектора выполняют задания, способствующие практическому усвоению лекционного материала; лекции демонстрации проблемного характера, посвященные приемам выполнения различных этапов структурного анализа. Рассматриваются примеры структурных исследований на основе реальных научных результатов, полученных автором программы курса.

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

Аспирантам указываются основной и дополнительный литературный материал в первоисточниках

10. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. М.А.Порай-Кошиц. *Основы рентгеноструктурного анализа*. Изд. "Высшая школа", М., 1989.
2. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников. *Основы теории дифракции рентгеновских лучей*. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Д.Ю.Пушаровский. *Рентгенография минералов*. ЗАО "Геоинформмарк", М., 2000

Дополнительная литература

4. Г.В.Фетисов, *Синхротронное излучение*, М., ФИЗМАТЛИТ, 2007.
5. *Современная кристаллография*. Под ред. Б.К.Вайнштейна. Изд. "Наука", М., 1980.
6. *Fundamentals of Crystallography*. Second edition. Под ред. С.Giacovazzo. Oxford Press, NY, 2002.
7. Ю.К.Егоров-Тисменко, Г.П.Литвинская, *Теория симметрии кристаллов*, ГЕОС, М., 2000.
8. A.J.Blake, W.Clegg, J.M.Cole, J.S.O.Evans, P.Main, S.Parsoms, D.J.Watkin, – *Crystal Structure Analysis. Principles and Practice* – Oxford University Press, 2009.
9. M.Ladd, R.Palmer, – *Structure Determination by X-ray Crystallography. Analysis by X-rays and neutrons* – Springer, 2013.
10. В.А.Артамонов, Ю.Л.Словохотов, *Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии*, М., Академия, 2005.
11. S.R.Hall, – *Space-group notation with an explicit origin* – Acta Crystallogr., **A37** (1981), 517-525.
12. A.Janner, – *Towards a more comprehensive crystallography* – Acta Crystallogr., **B51** (1995), 386-401.
13. A.Janner, – *Introduction to a general crystallography* – Acta Crystallogr., **A57** (2001), 378-388.
14. G.Bricogne, – *Maximum entropy and the foundations of direct methods*, – Acta Crystallogr., **A40** (1984), 410-445.
15. Ch.Gilmore, – *Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications*, – Acta Crystallogr., **A52** (1996), 561-589.
16. S.van Smaalen, L.Palatinus, M.Schneider, – *The maximum-entropy method in superspace* – Acta Crystallogr., **A59** (2003), 459-469.
17. V. Favre-Nicolin, R. Cerny, – *FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction*, – J. Appl. Cryst. **35** (2002), 734-743.
18. G.Oszálanyi, A. Sütő, – *Ab initio structure solution by charge flipping*, – Acta Crystallogr., **A60**, 134-141.
19. G.Oszálanyi, A. Sütő, – *The charge flipping algorithm* – Acta Crystallogr., **A64** (2008), 123-134.
20. L.Palatinus, – *The charge flipping algorithm in crystallography* – Acta Crystallogr., **B69** (2013), 1-16.
21. Л.А.Асланов. *Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа*. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.
22. J.M.Bijvoet, A.F.Peerdeman, A.J.van Bommel, – *Determination of the absolute configuration of optically active compounds by means of X-rays*, – Nature, 1951, 271-272.
23. P.Coppens, P.Lee, G.Yan, Sh.Hwo-Shuenn, – *Application of the selective atom diffraction method to the cation distribution in high T_c bismuth cuprates*, – J. Physics and Chemistry of Solids, 52 (1991), 1267-1272.
24. P.M. De Wolff, – *The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures*, – Acta Crystallogr. **A30** (1974), 777-785.

25. T.Jannsen, G.Chapuis, M. De Boissieu, – *Aperiodic Crystals. From Modulated Phases to Quasicrystals*, – Oxford University Press, New York, 2007.

26. (a) S. Van Smaalen, – *Incommensurate Crystallography*, – Oxford University Press, New York, 2007. (b) S. Van Smaalen, – *Incommensurate Crystallography*, – Oxford University Press, New York, 2012.

27. A.V.Mironov, A.M.Abakumov, E.V.Antipov – *Powder diffraction of modulated and composite structures*, – Rigaku Journal. **19** (2003), 23-35.

28. А.С.Илюшин, А.П.Орешко – Дифракционный структурный анализ. – Изд. Дом "Крепостниковъ", М., 2013.

29. Ladd M., Palmer R. – *Crystal Structure Determination by X-ray Crystallography*. – Springer, New York, 2013 (Fifth edition).

- Перечень используемых информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы (при необходимости):
 - Международный союз кристаллографии: www.iucr.org
 - Сайт разработчиков программного комплекса JANA: <http://jana.fzu.cz/>
- Материально-техническое обеспечение: занятия проводятся в обычной аудитории с возможностью подключения техники для демонстрации презентаций и выходом в сеть ИНТЕРНЕТ.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

- канд. хим. наук, старший научный сотрудник Миронов Андрей Вениаминович, avmironov@icr.chem.msu.ru, 8-495-939-52-44

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

1. Планируемые результаты обучения приведены в п.5.
2. Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной

- Образцы контрольных вопросов для текущего контроля усвоения материала:

1. Перечислите систематические погасания, характерные для плоскостей скользящего отражения (винтовых осей) разного типа.
2. Перечислите классы Лауэ кристаллов кубической, гексагональной, тригональной и тетрагональной сингонии.
3. Назовите основные положения, лежащие в основе прямых методов определения структуры, и область их применимости.
4. Назовите основное отличие уточнения структуры МНК от метода максимальной энтропии.
5. Какие программы используют для определения мотива структуры метод тяжелого атома?
6. В чем заключается основное преимущество метода изменения знака заряда (charge flipping) от прямых методов и методов Монте-Карло?
7. Почему для уточнения кристаллической структуры МНК требуется исходная модель?
8. Какую информацию получают из разностных синтезов электронной плотности?
9. Почему в рентгеноструктурных исследованиях позиции атомов водорода определяются с более низкой точностью, чем позиции атомов с большими атомными номерами?
10. Перечислите и охарактеризуйте критерии качества уточнения кристаллической структуры.

Расчетные задачи или тесты

1. Существует ли пространственная группа $Pmc2$? Если нет, предложите вариант(ы) пространственной(ных) групп(ы) с этими элементами симметрии, сохранив порядок плоскостей и осей и изменив минимально возможное число элементов симметрии. **Утверждение докажите.** Дополнительно: напишите для этих групп символ Холла.

2. При каком x интенсивности рефлекса 111 в твердом растворе $Na_xRb_{1-x}Cl$ (структурный тип $NaCl$, $a = 6.3 \text{ \AA}$) будет минимальна. **Посчитать** интенсивность рефлексов 110, 111 и 222. Указать, какие допущения сделаны для полученного результата. Результаты подтвердите кристаллохимическими соображениями.

3. Рентгеновская трубка, кристалл и детектор образуют экваториальную плоскость дифрактометра. Угол ω - угол поворота в экваториальной плоскости, угол χ - угол склонения к экваториальной плоскости.

Дифрактометр ($\lambda=0.7093 \text{ \AA}$) обнаружил четыре отражения со следующими углами 2θ , φ , $\omega(=\theta)$ и χ :

24.72, -90.00, 12.36, 0.00

7.76, 0.00, 3.88, 90.00

18.66, -180.00, 9.33, 0.00

15.92, -127.14, 7.96, 14.15

Предложите возможные параметры элементарной ячейки.

- Образцы практических контрольных заданий и вопросов для промежуточной аттестации –зачета:
 Определите кристаллическую структуру одного из перечисленных веществ:
 LiBiI_4
 $\text{Y}(\text{Ba,Sr})_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
 MgNB_9
 Органическое или элементоорганическое соединение без указания состава.
 Объясните цель и последовательность Ваших действий при расшифровке и уточнении структуры.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проходит в форме контрольной работы (знание теоретических основ) практического контрольного задания (ПКЗ) – самостоятельного определения аспирантом двух кристаллических структур неорганического и органического (элементоорганического) соединений, одно с известной, другое с неизвестной химическими формулами по предоставленному набору монокристалльных данных. Аспирант должен самостоятельно определить возможную пространственную группу, найти модель структуры, уточнить ее методом наименьших квадратов, визуализировать и проанализировать результаты. По ходу выполнения отдельных этапов ПКЗ аспиранту задаются вопросы, проверяющие осмысленность выполнения задания.

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