

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального 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)

**Теория дифракционных методов исследования
строения химических веществ**

Уровень высшего образования:
Специалитет

Направление подготовки (специальность):
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) ОПОП:
Химия твердого тела

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. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП (в форме компетенция – индикатор - ЗУВ) указано в Общей характеристике ОПОП.

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
ОПК-3.С: Способность использовать методы регистрации и обработки результатов экспериментов, в том числе полученных на современном научном оборудовании.	Знать: Основы теории дифракции рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах Знать: Последовательность этапов определения и уточнения структур веществ по дифракционным данным
СПК-1.С: способность использовать современную теорию строения твердых тел, представления о взаимосвязи электронного строения, кристаллической структуры и физических свойств твердых тел для синтеза новых веществ и материалов с заданными свойствами	Знать: Современные теории, описывающие структуру, электронное строение и свойства твердых тел
СПК-2.С: способность использовать теоретические основы методов физико-химического анализа и знание устройства и принципов работы соответствующих приборов (установок) для изучения строения и свойств неорганических материалов; готовность разрабатывать новые методики получения и обработки данных	Знать: Принципы работы и устройства приборов и установок, используемых для изучения строения и свойств твердотельных неорганических материалов

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 4 зачетных единицы, всего 144 часа, из которых 76 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 32 часа занятия семинарского типа, 8 часов мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 68 часов составляет самостоятельная работа учащегося.

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

Обучающийся должен

Знать: общие положения, законы и теории неорганической химии, физической химии, кристаллохимии, химии твердого тела.

Уметь: применять теоретические знания из различных областей химической науки при решении учебных и научных задач химической направленности.

Владеть: навыками применения математики при решении физических и химических задач.

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					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 и рефератов т.п.	Всего
Тема 1. Описание строения кристаллов при помощи групп пространственной симметрии	28	10	8				18	10		10
Тема 2. Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов атомом и кристаллом	42	14	12			2	28	14		14
Тема 3. Решение обратной задачи:	38	12	12			2	26	12		12

от интенсивностей к структуре.										
Промежуточная аттестация <u>экза-</u> <u>мен</u>	36			2		2	4	32		32
Итого	144	36	32	2		6	76	68		68

Содержание тем:

Тема 1. Описание строения кристаллов при помощи групп пространственной симметрии. Операции симметрии, их представление в алгебраической и матричной форме. Сочетание операций симметрии. Элементы симметрии. Примитивные и центрированные элементарные ячейки. Группы пространственной симметрии, сингонии. Кристаллографические позиции. Преобразование координат атомов при преобразовании элементарной ячейки. Несоразмерные фазы, их описание с использованием многомерного пространства.

Тема 2. Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов атомом и кристаллом. Рассеяние рентгеновских лучей электроном. Рассеяние атомом. Функция атомного рассеяния. Рассеяние кристаллом. $|F|^2$ -тело. Структурный фактор и структурная амплитуда. Закон Фриделя, эквивалентные рефлексы. Систематические "погасания". Учет колебаний атомов. Экстинкция. Тепловое диффузное рассеяние. Одновременные отражения. Некогерентное рассеяние рентгеновских лучей атомом и кристаллом. Рассеяние на несоответствующих структурах. Рассеяние нейтронов на атомных ядрах и на магнитных структурах. Измерение интенсивности рефлексов, учет геометрии дифрактометра. Фактор Лоренца.

Тема 3. Решение обратной задачи: от интенсивностей к структуре. Алгоритмы определения параметров элементарной ячейки. Определение пространственной группы. Проблема начальных фаз. Определение модели структуры методом тяжелого атома. Прямые методы: теоретические основы и применение. Алгоритмы shake& bake и charge flipping. Построение карт электронной плотности, ошибка обрыва ряда. Уточнение структурной модели методом наименьших квадратов. Минимизируемые функционалы, статистические критерии. Ковариационная матрица. Стандартные ошибки определения структурных параметров. Корреляция уточняемых параметров. Геометрические ограничения. Позиционирование атомов водорода. Метод Ритвелда.

6. Образовательные технологии.

Проводятся традиционные лекции с использованием мультимедийных презентаций, а также лекции проблемного характера, посвященные применению теории дифракции к структурным исследованиям. В ходе семинарских занятий студенты решают задачи, нацеленные на практическое усвоение лекционного материала, обсуждают предложенные преподавателем проблемы, а также отвечают на вопросы преподавателя.

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

Студентам предоставляется программа курса, план занятий и перечень заданий для самостоятельной работы. По каждой теме указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы, а также из интернет-ресурсов. Дополнительные материалы размещаются на сайте кафедры общей химии: www.chem.msu.ru/rus/teaching/general-spec.html

8. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Л.А. Асланов. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1983.
2. Ю.К. Егоров-Тисменко. Кристаллография и кристаллохимия. М.: Книжн. дом «Университет», 2005.
3. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1985.
4. В.А. Артамонов, Ю.Л. Словохотов. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Академия, 2005.

Дополнительная литература

1. А.С. Илюшин, А.П. Орешко. Дифракционный структурный анализ. М.: Изд. дом «Крепостновъ», 2013.
 2. Г.В. Фетисов. Синхротронное излучение. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
- Перечень используемых информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы (при необходимости):
 - Сайт международного союза кристаллографии: www.iucr.org
 - Сайт программы PLATON: www.cryst.chem.uu.nl/spek/platon
 - Сайт программ SHELX: shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX
 - Описание материально-технической базы.
Занятия проводятся в аудитории, оснащенной мультимедийным экраном и персональными компьютерами.

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели:

Асланов Леонид Александрович, д.х.н., профессор, aslanov@struct.chem.msu.ru 8(495)939-13-27

Яценко Александр Васильевич, д.х.н., yatsenko@struct.chem.msu.ru 8(495)939-50-89

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Текущий контроль за освоением рабочей программы дисциплины осуществляется путем опроса на семинарах, проверки домашних заданий и через проведение двух аудиторных контрольных работ.

Примеры домашних заданий

1. Запишите заданную операцию симметрии в алгебраической и в матричной форме.
2. Для заданной операции симметрии запишите обратную операцию.
3. Запишите результат последовательного выполнения двух заданных операций симметрии и охарактеризуйте тип полученной операции.
4. Запишите преобразование координат, происходящее при заданном типе приведения элементарной ячейки кристалла.
5. Для заданной пространственной группы а) разберите операции симметрии и определите, каким элементам симметрии соответствует каждое из них; б) определите, какие частные позиции есть в этой группе, какова их кратность и на каких элементах симметрии они находятся.
6. Установите класс Лауэ, соответствующий заданной пространственной группе, и определите эквивалентные рефлекссы.
7. Самостоятельно изучите способы нормализации структурных амплитуд.
8. Определите координаты тяжелого атома по заданной функции распределения межатомных векторов.
9. Самостоятельно изучите способ расчета стандартных ошибок длин связей с учетом корреляции между координатами атомов.

Примеры заданий контрольной работы №1:

1. Для поворота Z_1 запишите преобразование симметрии в алгебраической и матричной форме.
2. Запишите операцию симметрии, получающуюся при последовательном повороте вокруг оси 3 и вокруг оси 2, перпендикулярной оси 3.
3. Запишите матрицу преобразования координат атомов при следующем преобразовании базисных векторов: $a_{\text{нов}} = a_{\text{стар}}$, $b_{\text{нов}} = b_{\text{стар}} - c_{\text{стар}}$, $c_{\text{нов}} = b_{\text{нов}} + c_{\text{стар}}$
4. Для заданной пространственной группы определите систематические погасания.
5. В группе $R_{\text{вса}}$ поменяли местами оси x и y . Как при этом изменится символ группы?
6. Сравните зависимость функции атомного рассеяния атома Ca и иона Ca^{2+} от $\sin\theta/\lambda$
7. Запишите формулу, связывающую координаты атомов со структурными факторами рефлексов
8. Запишите формулу, связывающую распределение электронной плотности со структурными факторами рефлексов

Примеры заданий контрольной работы №2:

1. Для заданной элементарной ячейки запишите матрицу Ниггли и найдите переход к центрированной ячейке.
2. По заданным систематическим погасаниям установите пространственную группу кристалла.
3. Перечислите правила, по которым производится нормализация структурных амплитуд, и запишите соответствующие формулы.
4. Определите координаты тяжелого атома по заданному набору межатомных векторов.
5. Вычислите разрешение эксперимента с заданными значениями θ и λ .
6. Запишите формулу функционала, который минимизируется при уточнении структуры программой SHELXL.
7. Запишите формулу, используемую для учета экстинкции в программе SHELXL.
8. Запишите формулу, используемую для расчета критерия качества подгонки модели (Goof).

Достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п. 2, осуществляется на экзамене

Примерный перечень вопросов к экзамену:

1. Что такое элементы симметрии? Перечислите элементы симметрии, которые входят в состав пространственных групп Германа-Могена.
2. Какие типы центрировки могут встречаться в каждой из сингоний?
3. Общие и частные кристаллографические позиции. На каких элементах симметрии могут находиться частные позиции?
4. Описание структуры несоизмеримых фаз с использованием векторов модуляции.
5. Алгоритм определения элементарной ячейки кристалла при использовании координатного детектора.
6. Способы определения класса Лауэ и пространственной группы кристалла. Ограничения этих способов.
7. Проблема определения начальных фаз рефлексов и возможные пути ее решения.
8. Допущения, лежащие в основе прямых методов.
9. Статистическая связь между начальными фазами рефлексов. Тангенс-формула.
10. Вычисление функции межатомных векторов и ее использование для определения координат тяжелых атомов.
11. Синтезы Фурье, нахождение положений атомов из разностных синтезов Фурье.
12. Метод Ритвелда: общая постановка задачи. Достоинства и ограничения метода Ритвелда. Уточняемые параметры.
13. Уточнение структуры методом наименьших квадратов: общая постановка задачи.
14. Минимизируемые функционалы и уточняемые параметры в методе наименьших квадратов.
15. Корреляция уточняемых параметров и ее влияние на результаты уточнения.
16. Стандартные ошибки структурных параметров. Формулы переноса ошибок с учетом коэффициентов корреляции.
17. Алгоритм процедуры *shake&bake* и его применение в современных программах.

18. Алгоритм процедуры *Charge Flipping*.
19. Функция атомного рассеяния, ее зависимость от $\sin\theta/\lambda$ для различных атомов и ионов.
20. Структурный фактор и структурная амплитуда
21. Закон Фриделя, эквивалентные рефлексы. Формализм $|F|^2$ -тела.
22. Экстинкция, ее учет при уточнении структуры. Одновременные (многократные) отражения.
23. Учет колебаний атомов, изотропное и анизотропное приближения.
24. Некогерентное рассеяние рентгеновских лучей атомом и кристаллом.
25. Как можно использовать некогерентное рассеяние при определении структуры?
26. Охарактеризуйте достоинства структурной нейтронографии по сравнению с рентгеновскими методами.
26. Какими особенностями обладают дифракционные картины несоизмеримых фаз?
27. Формализм сферы Эвальда. Фактор Лоренца.
28. Связь интенсивности рефлекса с его структурным фактором.

Примерный перечень практических контрольных заданий к экзамену:

1. Для поворота b_2 запишите преобразование симметрии в алгебраической и матричной форме.
2. Запишите продукт последовательного поворота вокруг оси 3 и вокруг оси 2, перпендикулярной оси 3.
3. Запишите матрицу преобразования координат атомов при заданном преобразовании базисных векторов.
4. Для заданной пространственной группы определите систематические погасания.
5. В группе $Pbca$ поменяли местами оси x и y . Как при этом изменится символ группы?
6. Для заданной элементарной ячейки запишите матрицу Ниггли и найдите переход к центрированной ячейке.
7. По заданному набору рефлексов установите систематические погасания и определите пространственную группу кристалла.
8. Определите координаты тяжелого атома по заданному набору межатомных векторов.
9. Вычислите разрешение эксперимента с заданными значениями θ и λ .

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Шкала оценивания знаний, умений и навыков приведена в таблице ниже:

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка	2	3	4	5
Результат				

Знания	Обрывочные знания или их отсутствие	В целом систематические, но неглубокие знания со значительными пробелами	Систематические, общие, но недостаточно структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отдельные умения или их отсутствие	В целом систематическое, но ограниченное умение, успешное только в простейших ситуациях	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности неприципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отдельные навыки или их отсутствие	Шаблонные навыки, пригодные для решения простейших задач	В целом сформированные навыки, но не все в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении различных задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
<p>Знать: основы теории дифракции рентгеновских лучей и нейтронов в кристаллах</p> <p>Знать: последовательность этапов определения и уточнения структур веществ по дифракционным данным</p> <p>Знать: современные теории, описывающие структуру, электронное строение и свойства твердых тел.</p> <p>Знать: принципы работы и устройства приборов и установок, используемых для изучения строения и свойств твердотельных неорганических материалов</p>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>