

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/

«20» мая 2019 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**  
**Методы определения кристаллических структур**

**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 №3 от 13.05.2019)

Москва 2019

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 (с изменениями по приказу № 1109 от 11.09.2019).

Год (годы) приема на обучение 2019/2020

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	Индикатор достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<b>СПК-2.С:</b> Способен 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	<b>СПК-2.С.1.</b> грамотно выбирает методы и приборы для изучения состава, строения и свойств неорганических веществ	<b>Знать:</b> теоретические основы физико-химического анализа и используемых в нем методов. <b>Знать:</b> принципы работы и устройства приборов и установок, используемых для изучения строения и свойств твердотельных неорганических материалов. <b>Уметь:</b> применять методы физико-химического анализа для изучения свойств твердотельных материалов и химических систем, адаптировать и модифицировать методики исследования. <b>Владеть:</b> методиками сбора и обработки данных, получаемых в ходе физико-химического анализа материалов и химических систем

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 составляет 3 зачетных единицы (108 часов), из которых 62 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (28 часов занятия лекционного типа, 24 часа занятия семинарского типа, 8 часов мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации, 2 часа – групповые консультации), 46 часов составляет самостоятельная работа учащегося*

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

Обучающийся должен:

**Знать:** общие положения и законы волновой физики, кристаллохимии, физической химии и теории дифракции рентгеновских лучей

**Уметь:** применять расчетные методы для решения химических задач.

**Владеть:** навыками использования компьютеров для проведения расчетов и визуализации их результатов

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 и т.п.	Всего
Тема 1. Подготовка и первичная обработка данных	<b>10</b>	4	4				<b>8</b>	2		<b>2</b>
Тема 2. Определение модели структуры.	<b>12</b>	4	4			2	<b>10</b>	2		<b>2</b>
Тема 3. Уточнение структуры методом наименьших квадратов.	<b>14</b>	6	4				<b>10</b>	2		<b>2</b>
Тема 4. Геометрические расчеты и итоговый кристаллохимический	<b>10</b>	4	4				<b>8</b>	2		<b>2</b>

анализ.										
Тема 5. Сложные случаи при уточнении.	12	4	4			2	10	2		2
Тема 6. Определение структур по данным порошковой дифракции.	14	6	4				10	4		4
Промежуточная аттестация <i>экзамен</i>	36			2		4	6	32		32
<b>Итого</b>	<b>108</b>	28	24	2		8	<b>62</b>			<b>46</b>

Содержание тем:

**Тема 1. Подготовка и первичная обработка данных.** Обработка дифрактометрического эксперимента. Введение поправки на распад кристалла. Определение класса Лауэ и пространственной группы. Введение поправки на поглощение. Статистические критерии, характеризующие качество дифракционных данных.

**Тема 2. Определение модели структуры.** Методом Паттерсона. Интерпретация функции межатомных векторов. Метод тяжелого атома. Позиционирование структурного фрагмента. Определение прямыми методами. Нормализация структурных амплитуд. Применение программ SHELXS, SIR. Комбинированные методы определения структуры: программы DIRDIF, SHELXT, SHELXD. Управление работой программ прямых методов. Программа SUPERFLIP. Установление пространственной группы в процессе определения модели структуры.

**Тема 3. Уточнение структуры методом наименьших квадратов.** Уточнение с использованием программ SHELXL и JANA: уточняемые параметры, управление процессом уточнения. Применение синтезов Фурье для поиска недостающих атомов. Поиск дополнительных элементов симметрии (программа PLATON). Уточнение с использованием геометрических ограничений (DFIX, AFIX, свободные переменные). Позиции атомов водорода: поиск в разностном синтезе Фурье, расчет из геометрических соображений. Анизотропное уточнение. Анализ эллипсоидов тепловых колебаний: возможность разупорядочения или неверное определение типа атома. Уточнение экстинкции. Уточнение в ангармоническом приближении. Мультипольное уточнение.

**Тема 4. Геометрические расчеты и итоговый кристаллохимический анализ.** Геометрические расчеты в рамках программ SHELXL и JANA. Формирование итогового cif-файла. Программа PLATON и ее возможности: расчет длин связей, валентных и торсионных углов, среднеквадратичных плоскостей, водородных связей, межмолекулярных контактов. Анализ складчатости циклов.

Анализ узоров водородных связей. Короткие контакты  $\pi\cdots\pi$  и  $H\cdots\pi$ -типа. Пустоты в кристаллической упаковке. Визуализация структур: программы Mercury, DIAMOND, ORTEP. Проверка корректности cif-файла. Синтез деформационной электронной плотности.

**Тема 5. Сложные случаи при уточнении.** Изоморфное замещение и неполная заселенность позиций: уточнение заселенностей. Разупорядочение структурных фрагментов: типичные примеры, использование инструкции PART. Двойникование: использование инструкций TWIN, BASF и HKLF 5. Определение абсолютной структуры: уточнение параметра Флека. Псевдосимметрия и уточнение при сильной корреляции уточняемых параметров. Наложение жестких и мягких ограничений при недостатке дифракционных данных: инструкции SAME, SADI, DFIX, EADP.

**Тема 6. Определение структур по данным порошковой дифракции.** Индексирование порошкограмм: программы DICVOL, TREOR, ITO. Разложение дифрактограммы на отдельные рефлексы методом Ле Бейла, проблема перекрывания рефлексов. Позиционирование известного фрагмента методом симулированного отжига, программа FOX. Уточнение структуры методом Ритвельда: программы GSAS, FULLPROF, JANA. Аппроксимация фона и профиля рефлексов. Последовательность этапов уточнения методом Ритвельда. Уточнение магнитных структур по данным рассеяния нейтронов.

#### 6. Образовательные технологии

Традиционные лекции, лекции-демонстрации проблемного характера, посвященные отдельным этапам структурного анализа.

Семинары: обсуждение домашних заданий, разбор примеров структурных исследований, разбор приемов применения кристаллографического программного обеспечения.

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

Самостоятельная работа проводится в соответствии с заданиями, получаемыми студентами во время лекций. Самостоятельная работа студентов обеспечивается доступом к сети Интернет и базам данных

#### 8. Ресурсное обеспечение:

##### Основная литература

1. Л.А. Асланов Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1983.
2. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1985.

##### Дополнительная литература

1. Ю.К. Егоров-Тисменко Кристаллография и кристаллохимия. М.: Книжн. дом «Университет», 2005.
2. В.А. Артамонов, Ю.Л. Словохотов. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Академия, 2005.
3. А.С. Илюшин, А.П. Орешко Дифракционный структурный анализ. М.: Изд. дом «Крепостновъ», 2013.

## Периодическая литература

Журнал Acta Crystallographica <https://journals.iucr.org>  
Журнал "Кристаллография" [www.maik.ru/ru/journal/krist/](http://www.maik.ru/ru/journal/krist/)

## Интернет-ресурсы

1. Сайт международного союза кристаллографии: [www.iucr.org](http://www.iucr.org)
2. Сайт разработки системы WinGX: [www.chem.gla.ac.uk/~louis/wingx](http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/wingx)
3. Сайт разработки программы PLATON: [www.cryst.chem.uu.nl/spek/platon](http://www.cryst.chem.uu.nl/spek/platon)
4. Сайт разработки программ SHELX: [www.shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX](http://www.shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX)

## Описание материально-технической базы.

Лекции читаются в аудиториях химического факультета МГУ, оборудованных мультимедийными проекторами и экранами. Семинары проводятся в аудиториях, оснащенных персональными компьютерами с соответствующим программным обеспечением. Самостоятельная работа студентов обеспечивается доступом к учебной литературе, сети «Интернет» и компьютерным базам данных.

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели:

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

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

## 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.

## Примерный список экзаменационных вопросов:

1. По каким критериям происходит определение класса Лауэ на стадии первичной обработки данных?

2. Каким образом определяют возможную пространственную группу на стадии первичной обработки данных? Какие ошибки возможны на этом этапе и чем они обусловлены?
3. Каким образом выполняется обработка данных в случае двойниковых кристаллов? Чем различаются структуры hkl-файлов, соответствующих инструкциям HKLF 4 и HKLF 5 ?
4. На каких принципах основана поправка на поглощение с учетом формы кристалла? Какую информацию необходимо иметь для введения этой поправки? Какая опция системы WinGX при этом используется? Сравните поправку по форме кристалла с другими поправками, включенными в систему WinGX.
5. На каких принципах основана поправка на поглощение multiscan? Какую информацию необходимо иметь для введения этой поправки? Как она осуществляется? Сравните поправку multiscan с другими поправками, включенными в систему WinGX.
6. Перечислите статистические критерии, используемые для предварительной оценки качества эксперимента, и объясните значение каждого из них.
7. Расчет и интерпретация функции межатомных векторов. Метод тяжелого атома.
8. Позиционирование структурного фрагмента с использованием функции Паттерсона.
9. Основные положения, лежащие в основе прямых методов.
10. Нормализация структурных амплитуд. График Вильсона.
11. Основные этапы работы программы SHELXS при решении структуры прямыми методами. Важнейшие инструкции, управляющие работой программы.
12. Основные этапы работы программы SIR при решении структуры прямыми методами. Три основных алгоритма. Способы управления работой программы.
13. Программа DIRDIF: этапы работы и исходные данные. Управление работой программы DIRDIF.
14. Программа SHELXD: алгоритм и важнейшие инструкции, управляющие ее работой.
15. Программа SHELXL: алгоритмы, исходные данные и важнейшие инструкции, управляющие ее работой.
16. Программа SUPERFLIP, исходные данные и способы управления работой программы.
17. Охарактеризуйте процедуру уточнения методом наименьших квадратов в структурном анализе. Какие параметры могут уточняться? Какие трудности могут возникать в процессе уточнения и чем они могут быть обусловлены?
18. По каким причинам уточняемые параметры могут коррелировать друг с другом? Как проводить уточнение в случае сильно коррелирующих параметров?
19. Перечислите важнейшие инструкции программы SHELXL, управляющие процессом уточнения структуры.
20. Какие геометрические ограничения используются в программе SHELXL при уточнении структур? Перечислите соответствующие инструкции и объясните способы их использования.
21. Изотропное и анизотропное уточнение атомов. О чем может свидетельствовать аномально большое или малое значение изотропного параметра тепловых колебаний? О чем может свидетельствовать сильная анизотропия колебаний атома?
22. Разностные синтезы Фурье и их применение для поиска позиций недостающих атомов. Инструкции, управляющие расчетом



синтезов Фурье.

23. Расчет положений атомов водорода из геометрических соображений. Инструкции, управляющие расчетом и дальнейшим уточнением атомов водорода.
24. Признаки, свидетельствующие о наличии экстинкции. Учет экстинкции в уточнении структуры.
25. Уточнение в ангармоническом приближении. Уточняемые параметры и анализ результатов.
26. Мультипольное уточнение. Необходимые условия для проведения мультипольного уточнения. Анализ результатов.
27. Статистические критерии, характеризующие успешность уточнения структуры.
28. Формирование cif-файла в итоге уточнения структуры.
29. Геометрические расчеты, проводимые в рамках программ SHELXL и JANA. Соответствующие инструкции.
30. Обзор возможностей программы PLATON для проведения геометрических расчетов.
31. Анализ систем водородных связей и невалентных контактов при помощи программы PLATON.
32. Поиск пустот в кристаллической структуре при помощи программы PLATON.
33. Проверка корректности cif-файла при помощи программы PLATON.
34. Визуализация кристаллических структур: программы и их важнейшие опции.
35. Уточнение структуры при наличии неполной заселенности или изоморфного замещения. Свободные переменные.
36. Уточнение структур по данным, полученным от двойниковых кристаллов. Последовательность уточнения и инструкции.
37. Определение абсолютной конфигурации и уточнение параметра Флека.
38. Уточнение структур с разупорядоченными структурными фрагментами.
39. Программы индентификации порошкограмм неизвестных веществ и алгоритмы, лежащие в основе их работы.
40. Поиск положений рефлексов на порошкограммах. Разложение порошкограммы на отдельные рефлексы методом Ле Бейла: алгоритм метода, его достоинства и недостатки.
41. Алгоритм позиционирования известного фрагмента с помощью программы FOX. Возможности управления работой программы.
42. Аппроксимация фона в методе Ритвельда. Функции, используемые для аппроксимации.
43. Аппроксимация профиля рефлексов в методе Ритвельда. Функции, используемые для аппроксимации.
44. Последовательность этапов уточнения структуры методом Ритвельда. Статистические критерии, характеризующие успешность уточнения.
45. Преимущественная ориентация, ее учет в методе Ритвельда. По каким признакам можно судить, что в исследуемом образце присутствует преимущественная ориентация?
46. Проблема корреляции данных в методе Ритвельда.
47. Структурная нейтронография. Дополнительные возможности по сравнению с рентгенографией.
48. Синхротронное излучение. Дополнительные возможности по сравнению с лабораторными источниками излучения. Использование аномального рассеяния для определения положений соответствующих атомов.

### Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

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

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
<b>Оценка \ Результат</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Знания</b>	Обрывочные знания или их отсутствие	В целом систематические, но неглубокие знания со значительными проблемами	Систематические, общие, но недостаточно структурированные знания	Сформированные систематические знания
<b>Умения</b>	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 непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
<b>Навыки (владения)</b>	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

<b>РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>	<b>ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ</b>
Знать: теоретические основы физико-химического анализа и используемых в нем методов. Знать: принципы работы и устройства приборов и установок, используемых для изучения строения и свойств твердотельных неорганических материалов.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене
Уметь: применять методы физико-химического анализа для изучения свойств твердотельных материалов и химических систем, адаптировать и модифицировать методики исследования.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене, выполнение практического

	контрольного задания на экзамене
Владеть: методиками сбора и обработки данных, получаемых в ходе физико-химического анализа материалов и химических систем.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене, выполнение практического контрольного задания на экзамене