

Программа утверждена на заседании  
Ученого Совета химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова  
Протокол № 4 от 29 мая 2014 г.

### Рабочая программа дисциплины (модуля)

1. Наименование дисциплины (модуля): Теория и практика рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

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. **Направленности:** Неорганическая химия, Химия твердого тела, 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)

Формируемые компетенции (код компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
УК1 способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	В1 (УК1) <b>Владеть</b> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях
УК-2 способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки	31 (УК-2) <b>Знать</b> методы научно-исследовательской деятельности
ОПК-1 способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	В2 (ОПК-1) <b>Владеть</b> навыками планирования научного исследования, анализа получаемых результатов и формулировки выводов
	У1 (ОПК-1) <b>Уметь</b> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования
ПК-1 Способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.01 Неорганическая химия	35 (ПК-1) <b>Знать</b> роль и возможности структурных исследований в неорганической химии
	У3 (ПК-1) <b>Уметь</b> использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ

ПК-4 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.04 Физическая химия	<i>У2(ПК-4) Уметь</i> использовать современное программное обеспечение, предназначенное для расчета структурных и энергетических параметров веществ
ПК-16 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.21 Химия твердого тела	<i>У3 (ПК-16) Уметь</i> использовать современные программы для структурного анализа, 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), 58 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 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. 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 <b>Особые методы структурного анализа: аномальное рассеяние, модулированные и композитные структуры</b>	<b>12</b>	4	-	-			4	8		<b>8</b>
<i>Контрольная работа</i>	<b>2</b>		-	-		2	<b>2</b>			
Зачет «Определение структур соединений»	<b>14</b>		-	-		6	<b>6</b>	8		<b>8</b>
<b>Итого</b>	<b>108</b>	34	-	-	8	8	<b>50</b>	<b>58</b>		<b>58</b>

#### 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](http://www.iucr.org)
  - Сайт разработчиков программного комплекса JANA: <http://jana.fzu.cz/>

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

- канд. хим. наук, старший научный сотрудник Миронов Андрей Вениаминович, [avmironov@icr.chem.msu.ru](mailto:avmironov@icr.chem.msu.ru), 8-495-939-52-44

### **Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения**

1. Планируемые результаты обучения для формирования компетенций п.5 и соответствующие им критерии оценивания приведены в Приложении 1.
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  $\omega$  - угол поворота в экваториальной плоскости, угол  $\chi$  - угол склонения к экваториальной плоскости.

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

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

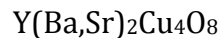
Предложите возможные параметры элементарной ячейки.

- Образцы практических контрольных заданий и вопросов для промежуточной аттестации –зачета:

Определите кристаллическую структуру одного из перечисленных веществ:







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.

**Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине «Теория и практика рентгеноструктурного анализа монокристаллов» на основе карт компетенций выпускников**

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) и ШКАЛА оценивания					ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНИВАНИЯ*
	1	2	3	4	5	
В1 (УК-1) <b>Владеть</b> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания по анализу методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Общие, но не структурированные знания по анализу методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания по анализу методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Сформированные систематические знания по анализу методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Зачет в форме индивидуального собеседования
31 (УК-2) <b>Знать</b> методы научно-исследовательской деятельности	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания методов научно-исследовательской деятельности	Неполные знания методов научно-исследовательской деятельности	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания методов научно-исследовательской деятельности	Сформированные и систематические знания методов научно-исследовательской деятельности	письменное решение задач

1	2	3	4	5	6	7
В2 (ОПК-1) <b>Владеть</b> навыками планирования научного исследования, анализа полученных результатов и формулировки выводов	Отсутствие умений	Частично освоенное умение планирования научного исследования, анализа полученных результатов и формулировки выводов	В целом успешное, но не систематическое умение планирования научного исследования, анализа полученных результатов и формулировки выводов	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение планирования научного исследования, анализа полученных результатов и формулировки выводов	Успешное и систематическое умение планирования научного исследования, анализа полученных результатов и формулировки выводов	Зачет в форме индивидуального собеседования
У1 (ОПК-1) <b>Уметь</b> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	Отсутствие умений	Частично освоенное умение выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	В целом успешное, но не систематическое умение выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	Успешное и систематическое умение выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	Решение реальных структурных задач
35 (ПК-1) <b>Знать</b> роль и возможности структурных исследований в неорганической химии	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания роли и возможностей структурных исследований в неорганической химии	Неполные знания роли и возможностей структурных исследований в неорганической химии	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы знания роли и возможностей структурных исследований в неорганической химии	Сформированные и систематические знания роли и возможностей структурных исследований в неорганической химии	Зачет в виде индивидуального собеседования
1	2	3	4	5	6	7

УЗ (ПК-1) <b>Уметь</b> использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ	Отсутствие умений	Частично освоенное умение использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ	В целом успешное, но не систематическое умение использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ	Успешное и систематическое умение использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ	Решение реальных структурных задач
УЗ (ПК-16) <b>Уметь</b> использовать современные программы для структурного анализа, визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ	Отсутствие умений	Частично освоенное умение использовать современные программы для структурного анализа, визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ	В целом успешное, но не систематическое умение использовать современные программы для структурного анализа, визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение использовать современные программы для структурного анализа, визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ	Успешное и систематическое умение использовать современные программы для структурного анализа, визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ	Решение реальных структурных задач
У2 (ПК-4) <b>Уметь</b> использовать современное программное обеспечение, предназначенное для расчета структурных и	Отсутствие умений	Разрозненные умения проведения отдельных этапов расчетов структурных и энергетических характеристик веществ	Умение проводить расчеты структурных и энергетических параметров веществ в целом присутствует, но оно негибкое и не всегда осмысленное	В большинстве случаев успешные умения проводить расчеты с использованием современного программного обеспечения, но выбор программ не всегда	Способности использовать при расчете структурных и энергетических параметров веществ современное программное обеспечение гибкие и хорошо раз-	Выполнение практического контрольного задания в ходе зачета

энергетических параметров ве- ществ				является опти- мальным и их воз- можности не всегда полностью исполь- зуются	витые	
---	--	--	--	--	-------	--