

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"**

Факультет естественных наук

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор

_____ Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

Методы кристаллоструктурных исследований

**Программа лекционного курса, практикума и
самостоятельной работы студентов**

Курс 4–й, VII–VIII семестры
Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов IV курса факультета естественных наук, специальность 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса и правила получения зачета, программа практикума по методам кристаллоструктурных исследований. Кроме того, приведен набор задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы и персонального компьютера и даны примеры вопросов для подготовки к зачетам и экзамену.

Составители

Проф. Болдырева Е.В., Захаров Б.А., Кардаш Т.Ю., проф.
Цыбуля С.В.

© Новосибирский государственный
университет, 2014

Содержание

Аннотация рабочей программы	4
1. Цели освоения дисциплины	5
2. Место дисциплины в структуре ООП	5
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины	6
4. Структура и содержание дисциплины	8
5. Образовательные технологии	16
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины	17
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	26
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины	27

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Методы кристаллоструктурных исследований» относится к вариативной части профессионального (специального) цикла ООП по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Национального исследовательского университета Новосибирский государственный университет кафедрой химии твердого тела.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с дифракционными методами исследования кристаллических структур, включает в себя рассмотрение как монокристалльных методов, так и порошковых.

Дисциплина нацелена на формирование общекультурных компетенций ОК-8, ОК-10, профессиональных компетенций ПК-1, ПК-9, ПК-10, ПК-12, ПК-13, выпускника.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, практические занятия в компьютерном классе и на дифрактометрах разных типов, задания, выполняемые с использованием компьютеров, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля: текущий контроль успеваемости в форме приема заданий, промежуточный контроль в форме зачета и экзамена. Формы рубежного контроля определяются решениями Ученого совета, действующими в течение текущего учебного года.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетные единицы, 144 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 34 часа лекционных и 34 часа практических занятий, а также 62 часа самостоятельной работы студентов, 1 час консультаций. Остальное время – контроль в форме приема заданий, зачета и экзамена.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Методы кристаллоструктурных исследований» предназначена для получения студентами знаний о дифракционных методах исследований кристаллических структур, овладения навыками обработки данных, полученных с дифрактометров, с использованием современного компьютерного программного обеспечения, овладение навыками работы со структурными базами данных.

В рамках дисциплины студенты знакомятся с основными методами кристаллоструктурного анализа, обучаются работе с дифрактометрами, со специализированным компьютерным программным обеспечением по работе со структурами и структурной информацией, обучаются работе со структурными базами данных CSD, ICSD, ICDD PDF и др. Даются общий обзор методов структурного анализа – возможности и ограничения, информация о кристаллических структурах в литературе и базах данных, основные методы исследования структуры монокристаллов, рассматриваются такие сложные аспекты рентгеноструктурного анализа, как двойникование, разупорядочение и определение абсолютной структуры, исследование кристаллических структур в условиях высоких давлений. В курсе подробно рассматривается метод порошковой рентгеновской дифракции, основные области его применения. Теоретические вопросы и методики анализа порошковых дифракционных данных рассматриваются на конкретных примерах и научных задачах с использованием современного программного обеспечения.

Основной целью освоения дисциплины является усвоение студентами основ структурного анализа химических соединений, умение пользоваться ими и на этой основе – понимания студентами сложных проблем строения органических и неорганических веществ.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Методы кристаллоструктурных исследований» относится к вариативной части профессионального (специального) цикла ООП по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Дисциплина «Методы кристаллоструктурных исследований» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи);
- Неорганическая химия (строение и свойства элементов и их соединений, химическая связь);
- Органическая химия (основы современной теории строения органических соединений, электронные представления, пространственное строение органических молекул);
- Химическая термодинамика (фазовые равновесия и фазовые переходы);
- Строение вещества (теория групп, электронные конфигурации и термы сложных молекул, теория кристаллического поля, теория поля лигандов);
- Химия твердого тела (основные принципы описания строения периодических структур с позиций симметрии, экспериментальные методы изучения идеального атомного и электронного строения кристаллов и их колебательного спектра);
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК).

Результаты освоения дисциплины «Методы кристаллоструктурных исследований» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Научно-исследовательская практика;
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Общекультурные компетенции

- *умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-8);*
- *владеет основными методами, способами и средствами*

получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-10);

Профессиональные компетенции

- понимание сущности и социальной значимости профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);

- понимание принципов работы и умение работать на современной научной аппаратуре при проведении научных исследований (ПК-9);

- владение современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований, свободное владение ими при проведении самостоятельных научных исследований (ПК-10);

- умение применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационные базы данных (ПК-12);

- владение навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-13).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- знать теорию кристаллоструктурного анализа в рамках представленной программы, структурные базы данных и форматы представления кристаллических структур в них;

- уметь проводить поиск в структурных базах данных, выполнять практические задания с использованием современного компьютерного программного обеспечения;

- владеть навыками проведения и планирования дифракционного эксперимента, навыками обработки данных, полученных с дифрактометров.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетные единицы, 144 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)					Формы текущего контроля успеваемости Форма промежуточной аттестации
				Лекция	Лаб. работа	Самост. работа	Прием заданий	Зачет и экз.	
1.1	Введение в дифракцию и история открытия дифракции рентгеновских лучей.	7	1	2	0	1			
1.2	Общие этапы расшифровки кристаллической структуры: выбор кристалла, стратегии эксперимента, определение матрицы ориентации и ПЭЯ, интегрирование отражений, поправка на поглощение, определение пространственной группы, решение и уточнение структуры, проверка корректности расшифровки структуры.	7	2	2	0	1			
1.3	Методы решения и уточнения структуры. Метод Паттерсона. Прямые методы. Решение в прямом пространстве. Charge Flipping и др.	7	3	2	0	1			
1.4	Введение в shelx. Строение .INS и .NKL-файлов. Определение пространственной группы симметрии глицина и парацетамола, решение и уточнение структуры.	7	4	0	2	1			
1.5	Параметры, характеризующие качество уточнения. Диагностика ошибок. Проверка корректности расшифровки структуры, подготовка к публикации.	7	5	2	0	1			

1.6	Знакомство с программными продуктами Mercury, Platon, CheckCIF. Расстановка атомов водорода в структуре.	7	6	0	2	2	2		Прием 1-го задания, см. п. 6
2.1	Абсолютная структура. Центр инверсии. Методы определения центра инверсии.	7	7	2	0	1			
2.2	Примеры определения абсолютной структуры: трибензоат висмута, цистеин, диамины и др (I).	7	8	0	2	1			
2.3	Примеры определения абсолютной структуры: трибензоат висмута, цистеин, диамины и др (II).	7	9	0	2	1			
2.4	Разупорядочение структуры. Использование ограничений в уточнении.	7	10	2	0	1			
2.5	Разупорядочение структуры. Практические приемы расшифровки разупорядоченных структур (I).	7	11	0	2	1			
2.6	Разупорядочение структуры. Практические приемы расшифровки разупорядоченных структур (II).	7	12	0	2	2	2		Прием 2-го задания, см. п. 6
3.1	Двойникование. Виды двойникования. Мероэдрические, немероэдрические и др. двойники.	7	13	2	0	1			
3.2	Двойникование. Практические приемы расшифровки двойников.	7	14	0	2	1			
3.3	Продвинутое кристаллохимические методы анализа структуры. Анализ графов связей, сравнение структур, поверхности Хиршфельда, полиэдры Вороного-Дирихле, полости в структуре. Индекс упаковки Китайгородского.	7	15	0	2	2			
3.4	Кристаллография в экстремальных условиях. Дополнительные методы исследования кристаллических структур: РФА, ИК- и КР-спектроскопия, ДСК, ТГ.	7	16	2	0	2			
3.5	Информация о кристаллических структурах в литературе и базах данных. Основные форматы представления структурных данных. Информация о	7	17	0	2	2			

	кристаллической структуре, содержащаяся в International Tables of Crystallography. Практическая работа с базами данных.								
3.6	Апериодические кристаллы и квазикристаллы. Модулированные, соразмерные и несоизмерные фазы.	7	18	2	0	2	2		Прием 3-го задания, см. п. 6
		7				4		2	Зачет
Всего в 7 семестре			18	18	28	6	2		
4.1	Метод порошка. Основные области применения метода порошка. Формирование дифракционной картины в методе порошка. Основные формулы порошковой дифрактометрии	8	1	2	0	1			
4.2	Экспериментальные методы получения порошковых рентгенограмм.	8	2	0	2	1			
4.3	Основные факторы, влияющие на положение дифракционных пиков, систематические погрешности в дифракционном эксперименте. Базы данных ICDD. Технология поиска и принципы идентификации кристаллических фаз.	8	3	2	0	1			
4.4	Практическая работа с базами данных ICDD PDF-2.	8	4	0	2	1			
4.5	Профильный анализ. Описание фона в профильном анализе. Аппроксимирующие функции. Учет асимметрии профиля и немонахроматичности излучения. Понятие о методе фундаментальных параметров.	8	5	2	0	1			
4.6	Практическая работа с программным пакетом XFIT. Профильный анализ рентгенограмм. Определение положения пиков и их ширин.	8	6	0	2	1			
5.1	Уточнение параметров элементарной ячейки. Практическая работа с программным пакетом "Cellref". Правило Вегарда. Определение состава твёрдого	8	7	0	2	1	1		Прием 1-го задания, см. п. 6

	раствора.							
5.2	Анализ уширения дифракционных линий. Формула Шерера, её ограничения. Уширение, обусловленное микронапряжениями. Метод Вильямсона-Холла. Расчёт ОКР и микронапряжений методом фундаментальных параметров. Влияние различного рода нарушений кристаллической структуры на порошковую дифракционную картину.	8	8	2	0	1		
5.3	Практическая работа с экспериментальными рентгенограммами. Расчёт значений ОКР и микронапряжений по методу Вильямсона-Холла. Расчёт методом фундаментальных параметров в программном пакете XFIT.	8	9	0	2	1		
5.4	Метод Ритвельда. Математическая основа метода. Структурные и профильные параметры метода Ритвельда.	8	10	2	0	1	1	Прием 2-го задания, см. п. 6
5.5	Построение теоретических рентгенограмм. Знакомство с работой с программным пакетом GSAS. Уточнение структуры стандартного образца методом Ритвельда. Профильная функция: практические советы по схеме уточнения профильных коэффициентов. Рекомендованная последовательность уточнения параметров.	8	11	0	2	1		
5.6	Факторы недостоверности, ограничения, корреляция между параметрами в методе Ритвельда. Уточнение заселённости позиций в твердых растворах. Анализ полученных результатов.	8	12	0	2	1		
6.1	Количественный фазовый анализ. Основные методы количественного фазового анализа. Метод Ритвельда как нестандартный количественный рентгенофазовый	8	13	2	0	1		

	анализ.								
6.2	Обработка экспериментальных дифрактограмм, количественный фазовый анализ смеси кристаллических фаз в программном пакете GSAS.	8	14	0	2	1			
6.3	Формула Дебая. Моделирование дифракционных картин дефектных поликристаллов.	8	15	2	0	1			
6.4	Дифракционный метод радиального распределения для исследования структуры разупорядоченных и аморфных соединений.	8	16	2	0	1	1		Прием 3-го задания, см. п. 6
		8						1	Консультация
						18		2	Экзамен
	Всего в 8 семестре			16	16	34	3	3	
	Итого за 7-8 семестры			34	34	62	9	5	

Программа курса лекций

VII семестр. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ

Введение в дифракцию и история открытия дифракции рентгеновских лучей. Связь формы кристалла с упаковкой. Анализ симметрии. Генерация рентгеновского излучения. Эксперименты Лауэ. Современные автоматические рентгеновские дифрактометры. Основные аспекты получения качественных дифракционных данных и анализа кристаллических соединений.

Общие этапы расшифровки кристаллической структуры: выбор кристалла, стратегии эксперимента. Предварительный дифракционный эксперимент. Определение матрицы ориентации, параметров элементарной ячейки и стратегии основного эксперимента. Интегрирование отражений, поправка на поглощение. Определение пространственной группы, решение и уточнение структуры. Поиск максимумов электронной плотности в ячейке. Распознавание атомов и молекулярных фрагментов. Проверка корректности расшифровки структуры.

Методы решения и уточнения структуры. Центральная проблема рентгеноструктурного анализа (проблема начальных фаз). Межатомная функция. Метод Паттерсона. Система межатомных векторов и ее свойства. Определение координат тяжелых атомов. Прямые методы. Фазовые инварианты. Формула Сейера. Решение в прямом пространстве. Charge Flipping.

Параметры, характеризующие качество уточнения. Уточнение по методу наименьших квадратов. Минимизация структурного функционала. Весовая схема, весовые множители, R-факторы, показатель добротности кристаллической модели. Диагностика ошибок, в том числе, с помощью программного обеспечения. Проверка корректности расшифровки структуры. Подготовка к публикации.

Абсолютная структура. Центр инверсии. Методы определения центра инверсии. Хиральность молекул. Аномальное рассеяние. Выбор оптимального излучения для определения абсолютной структуры. Параметр Флэка – определение и физический смысл. Представление абсолютной структуры в CIF.

Разупорядочение структуры. Использование ограничений в уточнении. Виды разупорядочения. Беспорядок замещения. Позиционное разупорядочение. Распознавание наличия разупорядочения и ориентации соответствующих молекулярных фрагментов. Ограничения на геометрию молекул, тепловые параметры и заселенность позиций.

Двойникование. Определение двойников. Закон двойникования. Мероздрические двойники и законы двойникования для них. Псевдомероздрические двойники. Немероздрические двойники. Ретикулярные мероздрические двойники. Способы распознавания двойников. Уточнение двойников в SHELX.

Кристаллография в экстремальных условиях. Дополнительные методы исследования кристаллических структур. Рентгенофазовый анализ. КР- и ИК-спектроскопия. ДСК и термогравиметрия.

Апериодические кристаллы и квазикристаллы. Модулированные, соразмерные и несообразные фазы. Композитные кристаллы. Слоистые, каналные и колончатые композитные кристаллы. Квазикристаллы. Мозаики Пенроуза и цепи Фибоначи.

VIII семестр. Порошковая дифрактометрия

Введение. Основные области применения метода порошка и примеры решаемых научных и практических задач (неорганическая химия, органическая химия, материаловедение, катализ). Ограничения и преимущества по сравнению с рентгендифракционным монокристалльным методом.

Теоретические основы порошковой рентгеновской дифракции. Формирование дифракционной картины в методе порошка. Основные приближения кинематической теории дифракции. Закон Брегга в векторной и скалярной формах. Сфера Эвальда. Форм-факторы атомов, параметры атомного смещения, заселенность. Структурная амплитуда. Поляризационный фактор, влияние монохроматоров. Лоренц-фактор, геометрический фактор. Поглощение рентгеновского излучения в пробе, абсорбционный фактор. Понятие о текстуре образца, текстурный фактор. Коэффициент экстинкции. Фактор повторяемости рефлексов.

Экспериментальные подходы. Спектр лабораторной рентгеновской трубки. Лабораторные детекторы рентгеновского излучения. Основные элементы рентгеновской оптики: коллиматоры, монохроматоры, рентгеновские зеркала. Понятие о геометрии съемки. Дифрактометры с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Выбор оптимальной геометрии. Планирование эксперимента: выбор излучения, детектора, параметров съемки. Точность определения межплоскостных расстояний в методе порошка. Основные факторы, влияющие на положение дифракционных пиков, систематические погрешности в

дифракционном эксперименте. Понятие инструментальной функции.

Методы порошковой дифрактометрии.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических материалов. Базы данных ICDD. Технология поиска и принципы идентификации кристаллических фаз. Структура «карточки» в базе данных PDF-2. «Уровни качества» стандартов.

Профильный анализ. Описание фона в профильном анализе. «Базовые» аппроксимирующие функции (Гаусса, Лоренца). Реалистичные аппроксимирующие функции (pseudo-Voigt, Pearson VII). Учет асимметрии профиля и немонохроматичности излучения. Понятие о методе фундаментальных параметров. Угловая зависимость полуширины рефлекса. Критерии качества профильного анализа. Типичный вид разностной дифрактограммы при различных ошибках описания. Практические советы по проведению профильного анализа. Программный комплекс «XFIT». Уточнение параметров элементарной ячейки. Программный пакет “Cellref”. Правило Вегарда. Определение состава твёрдого раствора.

Анализ уширения дифракционных линий. Три вклада в уширение дифракционных пиков. Инструментальное уширение, коррекция. Уширение, обусловленное малым размером областей когерентного рассеяния (ОКР). Формула Шерера, её ограничения. Уширение, обусловленное микронапряжениями. Разделение вкладов, метод Вильямсона-Холла. Метод фундаментальных параметров. Влияние различного рода нарушений кристаллической структуры на порошковую дифракционную картину.

Метод Ритвельда. Построение теоретических порошковых рентгенограмм. Математическая основа метода, нелинейный метод наименьших квадратов. Структурные и профильные параметры метода Ритвельда. Профильная функция: практические советы по схеме уточнения профильных коэффициентов. Рекомендованная последовательность уточнения параметров. Факторы недостоверности, ограничения, корреляция между параметрами. Стандартные отклонения уточняемых параметров, проверка

достоверности полученных результатов. Программный пакет GSAS для уточнения структуры методом Ритвельда.

Количественный фазовый анализ. Взаимосвязь между объемной долей фазы и интенсивностью рефлекса. Основные «стандартные» методы количественного фазового анализа: метод прямой калибровки, метод добавок, метод внутреннего стандарта. Метод корундовых чисел (внешнего стандарта). Метод Ритвельда как нестандартный количественный рентгенофазовый анализ.

Методы моделирования полного профиля дифракционных картин для ультрадисперсных и несовершенных поликристаллов. Формула Дебая.

Дифракционный метод радиального распределения для исследования структуры разупорядоченных и аморфных соединений. Математические основы, подходы к моделированию, примеры исследований.

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий. Занятия проводятся в лекционной форме и в форме лабораторных работ с использованием информационных технологий. Часть заданий предполагает работу в команде. Часть заданий выполняется в режиме индивидуального обучения. Задания для студентов составляются на основе реальных недавно решенных научных задач.

Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет все практические занятия и может оперативно скорректировать лекционный курс в зависимости от полученных результатов в усвоении материала. Практические занятия происходят в компьютерном классе, где студенты самостоятельно и в группах выполняют обработку экспериментальных данных, полученных в ходе решения научных задач лекторами курса. Студенты знакомятся с устройством и принципами работы дифрактометров, расположенных на базе кафедры химии твердого тела ФЕН НГУ.

Важной формой обучения является прием практических заданий, проводимых в форме беседы преподавателя со студентом, в которую при желании может вмешиваться любой студент семинарской группы. Здесь студент может получить ответы на все интересующие его вопросы по предмету. Проводится контроль выполнения практических заданий и усвоения теоретического материала, обсуждение и критический анализ полученной информации.

Все преподаватели, участвующие в курсе «методы кристаллоструктурных исследований», являются профессиональными исследователями в области химии твердого тела и кристаллохимии. Практические занятия в ряде случаев проводятся аспирантами ИХТТМ СО РАН и ИК СО РАН. В связи с этим, в курсе зачастую используются научные результаты, полученные самим лектором, либо его коллегами. Преподаватели, участвующие в проведении курса, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия, посвященные различным разделам курса. Эти пособия и мультимедийные презентации лекционного курса размещаются и в электронном виде на сайте НГУ.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Рекомендуемый режим работы: лекционные занятия и лабораторные работы – 2 часа в неделю; самостоятельные занятия с обязательной и дополнительной литературой, самостоятельная работа по обработке данных дифракционного эксперимента – 1-2 час в неделю. Курс идет два семестра.

Текущий контроль проводится в виде приема заданий, в каждом семестре предусмотрено выполнение трех заданий. Промежуточная аттестация по итогам освоения дисциплины проводится в виде зачета после первого семестра и экзамена после второго семестра. Перед экзаменом проводится консультация.

VIII семестр

Образцы практических заданий для раздела «Монокристалльный рентгеноструктурный анализ»

Задание 1. Введение в дифракцию. Решение и уточнение кристаллической структуры.

Определение пространственной группы симметрии по систематическим погасаниям. Решение кристаллических структур с помощью метода Паттерсона (на примере координационных соединений металлов с органическими лигандами) и с помощью прямых методов (на примере малых органических молекул). Уточнение и валидация структуры по выбору с подготовкой краткого отчета.

Задание 2. Определение абсолютной структуры и разупорядочения в кристаллических структурах.

Расчет параметра Флэка для выбранной кристаллической структуры (на примере малых органических молекул и координационных соединений). Определение абсолютной конфигурации молекул и абсолютной структуры и проверка ее корректности. Распознавание разупорядочения в кристаллической структуре и наложение ограничений на геометрические, тепловые параметры и факторы заселенности позиций. Подготовка краткого отчета.

Задание 3. Сложные случаи в расшифровке кристаллических структур и продвинутые методы кристаллохимического анализа.

Уточнение структур кристаллов, склонных к двойникованию на примере мероздрических и немероздрических двойников. Определение законов двойникования. Построение поверхностей Хиршфельда и полиэдров Вороного-Дирихле. Поиск кристаллических структур в базах данных по структурному фрагменту, типам межмолекулярных взаимодействий и составу. Анализ контактов, водородных связей и полиморфный поиск.

VIII семестр

Образцы практических заданий для раздела «Порошковая дифракция»

Задание 1. Рентгенофазовый анализ образцов.

Описание профиля трёх экспериментальных рентгенограмм с учётом дублетности $\text{CuK}\alpha$ -излучения, определение положения пиков на рентгенограммах, их интегральных интенсивностей и полуширин.

Рентгенофазовый анализ трёх образцов с помощью базы данных ICDD PDF-2. Индексирование всех пиков на исследованных рентгенограммах.

Уточнение параметров решётки и составов найденных соединений.

Задание 2. Изучение размеров когерентного рассеяния и степени несовершенства кристаллической решётки

Анализ размеров ОКР и микронапряжений в трёх образцах одной серии методом Вильямсона-Холла в приближениях Гаусса и Лоренца. Расчёт этих же величин методом фундаментальных параметров. Анализ изменений полученных параметров для серии образцов, определение границ применимости каждого метода и диапазона значений.

Задание 3. Уточнение структуры и количественный фазовый анализ методом Ритвельда.

Построение теоретических порошковых рентгенограмм для различных излучений ($\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$, монохроматичное синхротронное излучение).

Уточнение профильных параметров для стандартного образца. Уточнение заселенности позиций в твёрдом растворе и количественный рентгенофазовый анализ смеси фаз. Анализ достоверности и правильности полученных результатов.

Образцы вопросов для подготовки к зачету:

1. В чем заключается центральная проблема рентгеноструктурного анализа?

2. Какое из излучений, $\text{Cu K}\alpha$ или $\text{Mo K}\alpha$ предпочтительнее использовать в дифракционном эксперименте в следующих случаях: (а) рутинная расшифровка структур веществ с брутто-формулами $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrKN}_2\text{O}_8$, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{I}_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_7$;

(б) определение абсолютной структуры веществ с брутто-формулами $C_{23}H_{17}N_3O_4$, $C_{24}H_{40}Br_2N_2O_8$, $C_{26}H_{30}N_2MnCl_2$.

3. Исходя из параметров элементарной ячейки, некоторый кристалл является ромбическим. Очевидные погасания рефлексов отсутствуют. Для группы рефлексов измерены следующие интенсивности:

h	k	l	I
10	2	4	258.2
-10	2	4	187.4
10	-2	4	267.4
10	2	-4	216.4
-10	-2	-4	245.2
10	-2	-4	200.9
-10	2	-4	264.6
10	-2	4	208.3

Корректно ли определена кристаллическая система?

Ответ обосновать.

4. Что такое фазовые инварианты?

5. Почему для различных типов трехмерных решеток Бравэ отсутствуют кубические и тетрагональные базоцентрированные ячейки, а также триклинные ячейки с любой центрировкой?

6. В чем заключается прямой метод поиска начальных фаз дифракционных отражений?

7. Определить пространственную группу симметрии, если имеются следующие данные: кристаллическая система – моноклинная; условия для наблюдаемых рефлексов: hkl – все наблюдаются; $h0l$, $h + l$ четные; $h00$, h четные; $0k0$, k четные; $00l$, l четные. Статистическое распределение интенсивностей рефлексов соответствует centrosymmetric структуре. Ответ обосновать.

8. Предложить возможные законы двойникования для моноклинного кристалла с углом β близким к 90° .

9. Пояснить, какие из следующих величин представляют обратное пространство, а какие – прямое:

- структурная амплитуда,
- индексы Миллера,

- измеренная интенсивность дифракционного отражения,

- параметры элементарной ячейки,
- лабораторная система координат дифрактометра,
- представление структуры в виде $2D$ -дифрактограммы.

10. Из дифракционного эксперимента определено, что для некоторого вещества параметры элементарной ячейки a , b , c не эквивалентны, а углы явно очень близки к 90° . В то же время обнаружено, что эквивалентными являются интенсивности рефлексов $hkl \equiv hk\bar{l} \equiv \bar{h}kl \equiv \bar{h}\bar{k}l$ и $\bar{h}kl \equiv \bar{h}\bar{k}\bar{l} \equiv h\bar{k}l \equiv h\bar{k}\bar{l}$. Определить кристаллическую систему и установку осей. Сопоставятся ли симметрия, определенная из метрики ячейки и Лауэ-симметрия? Ответ обосновать.

11. Для приведенных ниже соединений измерен объем элементарной ячейки и плотность. Рассчитать число формульных единиц в ячейке и прокомментировать, насколько хорошо выполняется в данных случаях «правило 18 \AA^3 »: (а) метан (CH_4) при 70 К, $V = 215.8 \text{ \AA}^3$, $D = 0.492 \text{ г/см}^3$; (б) алмаз (С), $V = 45.38 \text{ \AA}^3$, $D = 3.512 \text{ г/см}^3$; (в) глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), $V = 764.1 \text{ \AA}^3$, $D = 1.564 \text{ г/см}^3$; (г) бис-диметилглиоксимат платины (II) ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$), $V = 1146 \text{ \AA}^3$, $D = 2.46 \text{ г/см}^3$

12. Определить пространственную группу симметрии, если имеются следующие данные: кристаллическая система – ромбическая; условия для наблюдаемых рефлексов: hkl – все четные либо все нечетные; $0kl$, $k + l = 4n$, k и l четные; $h0l$, $h + l = 4n$, h и l четные; $hk0$, $h + k = 4n$, h и k четные; $h00$, $h = 4n$; $0k0$, $k = 4n$; $00l$, $l = 4n$. Статистическое распределение интенсивностей рефлексов соответствует центросимметричной структуре. Ответ обосновать.

13. Что такое функция Паттерсона и какова ее роль в анализе кристаллических структур?

14. Объяснить, что произойдет при уточнении структуры и как это отразится на R-факторах в следующих случаях: (а) не распознана молекула этанола в полости, (б) атомы углерода и азота ошибочно поменяли местами.

15. Предложить возможные законы двойникования для орторомбического кристалла с практически идентичными параметрами a и b .

16. Какой материал анода рентгеновской трубки лучше всего подходит для рентгендифракционного исследования наночастиц Fe₂O₃?

17. Почему знания структурной амплитуды недостаточно для расчёта интенсивности рефлекса на порошковой рентгенограмме?

18. При помощи любого программного обеспечения построить теоретическую рентгенограмму для металлического никеля (ГЦК ячейка, $a=3.524 \text{ \AA}$) для рентгенограммы, полученной на приборе с молибденовым анодом без монохроматора на первичном пучке.

19. При помощи любого программного обеспечения построить теоретическую рентгенограмму кубической шпинели состава MgGa₂O₄ для лабораторного дифрактометра с медным анодом. Галлий и магний занимают как тетраэдрические позиции 8a ($x=y=z=0$), так и октаэдрические позиции 16d ($x=y=z=0.625$). Тетраэдрические позиции заполнены магнием на 12%, октаэдрические – 44%. Катионных и кислородных вакансий нет.

Пространственная группа	$Fd\bar{3}m$ (227)
Параметр ячейки, \AA	8.2711
Координаты атомов кислорода (32e)	$x=y=z=0.3816(1)$

20. Рассчитайте значение параметра решетки платины, если при обработке рентгенограммы, снятой на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении, получены следующие данные: $d_{400}=0,098072$; $d_{331}=0,089997 \text{ нм}$; $d_{420}=0,087719 \text{ нм}$; $d_{422}=0,080076 \text{ нм}$.

21. Определите содержание карбоната кальция в образце по методу добавления определяемой фазы, если за аналитическую линию выбран рефлекс 102 карбоната кальция, который сопоставлен с близко расположенным рефлексом 101 кварца. В исходной пробе соотношение интенсивностей этих

рефлексов $\frac{I_{102}}{I_{101}} = \frac{2}{1}$, а после добавления в

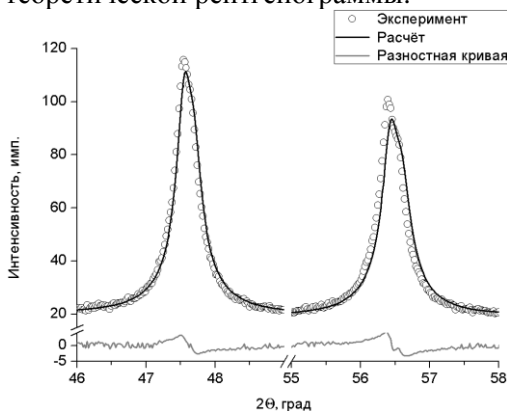
пробу 20% карбоната кальция это соотношение стало



22. При обработке экспериментальной рентгенограммы, снятой на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении, некоторого однофазного кристаллического оксида получены следующие значения положения пиков и их интенсивностей. С помощью базы данных ICDD PDF-2 определите, что это за оксид.

2θ эксп., град	I отн., %	2θ эксп., град	I отн., %
25.737	49	52.691	48
35.301	84	57.643	98
37.925	36	66.652	39
43.499	100	68.342	59

23. На рисунке приведён фрагмент рентгенограммы после уточнения структуры методом Ритвельда. Проанализируйте разностную кривую и сделайте предположение, дополнительные циклы уточнение какого из параметров необходимо ещё провести для лучшей подгонки теоретической рентгенограммы.



24. При обработке экспериментальной рентгенограммы однофазного образца, снятой на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении, получены следующие значения положения максимумов пиков и их ширины на середине высоты (FWHM). Рассчитайте значения областей когерентного рассеяния по формуле Шеррера и

методом Вильямсона-Холла. Объясните различия полученных значений. Инструментальное уширение учитывать не нужно.

2θ , град	FWHM, град
28.572	0.201
47.496	0.219
56.347	0.239
59.094	0.25
88.411	0.321
96.382	0.348

Образцы вопросов для подготовки к экзамену:

1. История развития представлений о строении кристаллов; история развития методов структурного анализа. Основные принципы рентгеновских дифракционных методов. Общий обзор методов структурного анализа – возможности и ограничения.

2. Информация о кристаллических структурах в литературе и базах данных. Основные форматы представления структурных данных. Уметь пояснить значение величин и обозначений, входящих в следующие типы файлов, представляющих кристаллические структуры: *.cif; *.ins, *.res.

Уметь, используя представления структуры в этих форматах и какую-либо из имеющихся в компьютерном классе программ (например, Mercury), создать картинки – фрагменты кристаллических структур, найти межатомные расстояния, валентные и торсионные углы, водородные связи. Уметь создать файлы *.cif; *.ins, пользуясь таблицами и структурными данными о независимой части ячейки (asymmetric unit).

Разные представления одной и той же пространственной группы симметрии. Матрицы перехода от одного представления к другому. Например, уметь перейти от установки $P2_1/n$ к установке $P2_1/a$, преобразовать параметры ячейки и координаты атомов (можно использовать Международные Таблицы по Кристаллографии и/или какую-либо компьютерную программу).

3. Основные методы исследования структуры монокристаллов: подготовка и ход стандартного исследования. Последовательность этапов сбора данных при монокристалльном

рентгеноструктурном исследовании. Информация, получаемая в ходе рентгеновского эксперимента.

4. Основные этапы расшифровки и уточнения кристаллической структуры при помощи монокристаллической рентгеновской дифракции. Понятие о программном обеспечении `shelxs` и `shelxl`. Строение `.INS` и `.HKL`-файлов. Атомы водорода в кристаллической структуре.

5. Основные методы исследования структуры монокристаллов: источники возможных ошибок, проявления возможных ошибок (что должно вызывать подозрение на ошибку?). Критерии, характеризующие качество расшифровки и уточнения структуры. Проверка корректности кристаллической структуры.

6. Понятие хиральности. Определение абсолютной структуры и абсолютной конфигурации. Центр инверсии и методы определения наличия центра инверсии. Аномальное рассеяние. Параметр Флэка.

7. Двойникование. Виды двойникования. Мероздрические, немероздрические и др. двойники. Признаки, по которым можно распознать двойникование. Уточнение двойников в `shelx`.

8. Кристаллография в экстремальных условиях (высокие давления, низкие температуры). Дополнительные методы исследования кристаллических структур: РФА, ИК- и КР-спектроскопия, ДСК, ТГ. Определение электронной плотности в кристалле.

9. Основные области применения метода порошка и решаемые задачи. Экспериментальные методы получения порошковых рентгенограмм.

10. Формирование дифракционной картины в методе порошка. Дифрактометры с фокусировкой по Брэггу-Брентано.

11. Планирование эксперимента: выбор излучения, детектора, параметров съемки для порошковой рентгенографии. Точность определения межплоскостных расстояний и систематические погрешности в методе порошка. Понятие инструментальной функции.

12. Рентгенофазовый анализ поликристаллических материалов. Базы данных. Технология поиска и принципы идентификации кристаллических фаз.

13. Профильный анализ: аппроксимирующие функции, описание фона, критерии качества в профильном анализе.

14. Определение и уточнение параметров решетки по порошковым дифракционным данным. Исследования твердых растворов. Правило Вегарда.

15. Метод Ритвельда. Построение профиля теоретической рентгенограммы. Профильные параметры. Структурные параметры модели.

16. Метод фундаментальных параметров в профильном анализе.

17. Методики количественного фазового анализа.

18. Влияние различного рода нарушений кристаллической структуры на порошковую дифракционную картину.

19. Методы определения размеров областей когерентного рассеяния, величины микродеформаций. Формула Шеррера. Метод Вильямсона-Холла.

20. Методы моделирования полного профиля дифракционных картин для ультрадисперсных и несовершенных поликристаллов. Формула Дебая

21. Метод радиального распределения для исследования локальной структуры. Основные уравнения и принципы

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Третьяков Ю.Д. *Введение в химию твердофазных материалов*. М., изд-во МГУ, 2006.

2. Порай-Кошиц М.А. *Основы структурного анализа химических соединений*. М.: Высш. школа, 1989.

3. Дребущак Т.Н. *Введение в хемометрику*, Новосибирск, НГУ, 2013

4. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. *Введение в структурный анализ нанокристаллов*, Новосибирск, НГУ, 2008 г. – 92 с.

5. Громилов С.А. *Введение в рентгенографию поликристаллов*. Учеб.-метод. пособие. – Новосибирск: НГУ, 2009. – 54 с.

б) дополнительная литература:

1. Дельмон Б., *Кинетика гетерогенных реакции*. М., Мир, 1972.

2. Барре П., *Кинетика гетерогенных процессов*. М., Мир, 1976.

3. Будников П.П., Гинстлинг А.М. *Реакции в смесях твердых веществ*. М.: Стройиздат, 1971.

4. Третьяков Ю.Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия, 1978.

5. Розовский А.Я., *Кинетика топохимических реакций*, М., 1974.

6. Ляхов Н.З. *Кинетика твёрдофазных реакций, вып. 1, Топохимическая кинетика*, Новосибирск, НГУ, 1982.

7. Плясова Л.М. *Введение в рентгенографию катализаторов*, Новосибирск, ИК СО РАН, 2010. (ссылка доступа в интернете

http://catalysis.ru/block/?ID=5&ELEMENT_ID=1536#1536)

8. Туманов Н.А., Болдырева Е.В. *Рентгено-дифракционные исследования при высоких давлениях in-situ*, Новосибирск, НГУ, 2009.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- Ноутбук, медиа-проектор, экран.
- Программное обеспечение для демонстрации слайд-презентаций.
- Компьютерный класс с установленным программным обеспечением для практических занятий

• **Приборы:**

Рентгеновский дифрактометр STOE IPDS 2T

Рентгеновский дифрактометр Oxford Diffraction Gemini R
Ultra

Рентгеновский дифрактометр STOE STADI MP

Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Авторы:

Болдырева Елена Владимировна, д.х.н., зав. кафедры химии твердого тела ФЕН, гл. н. с. ИХТТМ СО РАН

Захаров Борис Александрович, к.х.н., ассистент кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИХТТМ СО РАН

Кардаш Татьяна Юрьевна, к.х.н., ассистент кафедры химии твердого тела ФЕН, н.с. ИК СО РАН

Цыбуля Сергей Васильевич, д.ф.-м. н., зав. кафедры физических методов исследования твердого тела ФФ, зав. лаб. ИК СО РАН

Программа одобрена на заседании кафедры химии твердого тела
29 августа 2014 г.

Секретарь кафедры, к.х.н.  Т. Н. Дребушак