

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,
акад. РАН, профессор



/В.В. Лунин/

«30» мая 2014 г..

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)
Инструментальные методы определения строения вещества

Уровень высшего образования:
Подготовка кадров высшей квалификации

Направление подготовки (специальность):
04.06.01 Химические науки

Направленность (профиль) ОПОП:
Физическая химия 02.00.04

Форма обучения:
очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №3 от 19.05.2014)

Москва 2014

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» на основе Образовательного стандарта, самостоятельно установленного МГУ имени М.В.Ломоносова (далее – ОС МГУ), утвержденного Приказом № 552 от 23.06.2014 г. по МГУ с учетом изменений в ОС МГУ, внесенных Приказом №831 по МГУ от 31.08.2015 г..

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

1. Краткая аннотация: Дисциплина "Инструментальные методы определения строения вещества" предназначена для того, чтобы обучить аспирантов, уже имеющих начальное представление о методах изучения строения вещества, тому, как проводятся дифракционные и спектроскопические исследования, позволяющие получить максимально полную информацию о реальной структуре веществ. Речь идет о прецизионном структурном анализе монокристаллов, методах структурных исследований по порошковым дифракционным данным, изучении структуры наночастиц, применении колебательной спектроскопии и спектроскопии ЯМР для изучения поверхностных слоев и процессов на поверхности гетерогенных катализаторов. Аспиранты должны расширить свои теоретические представления о физических основах дифракционных и спектроскопических методов, возможностях современных приборов, а также изучить методы обработки и интерпретации экспериментальных данных с использованием профессионального современного программного обеспечения.

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

3. Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки, **направленность**: Физическая химия

4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок 1 «Дисциплины (модули)».

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

Компетенция	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
СПК-2: Способность проводить расчетно-теоретические исследования физико-химической направленности с использованием современного программного обеспечения	Знать место и роль структурных исследований в химии твердого тела Уметь использовать современное программное обеспечение, предназначенное для структурного анализа неорганических веществ Уметь использовать современное программное обеспечение, предназначенное для расчета структурных и энергетических параметров веществ Уметь использовать современные программы для визуализации и анализа результатов структурных исследований кристаллических веществ

6. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетных единицы, всего 108 часов, из которых 65 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (54 часа занятия лекционного типа, 5 часа групповые консультации, 6 часов мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 43 часа составляет самостоятельная работа аспиранта.

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

В специалитете или бакалавриате и магистратуре должны быть освоены общие курсы: «Математический анализ», «Аналитическая геометрия», «Линейная алгебра», «Физика», «Теория вероятности и математическая статистика», «Физическая химия», «Кристаллохимия», а также курсы, посвященные квантовой химии и строению молекул. На старших курсах или в аспирантуре должны быть освоены спецдисциплины, посвященные основам структурного анализа, например, "Рентгеноструктурная аттестация материалов и химических веществ" или "Дифракционные методы определения кристаллических структур".

8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы					Самостоятельная работа обучающегося, часы			
		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	Всего
Тема 1. Прецизионный рентгеноструктурный анализ, включая определение деформационной электронной плотности и ангармонизма тепловых колебаний атомов.	14	10		1			11	3		3

Химическая информация, извлекаемая из результатов прецизионного анализа.										
Тема 2. Дифракция на несомерно модулированных кристаллах и квазикристаллах. Определение и уточнение структуры несовершенных фаз. Дифракция рентгеновских лучей и электронов на нанобъектах. Структурный анализ по спектрам поглощения рентгеновских лучей.	15	10		1		1	12	3		3
Тема 3. Определение и уточнение кристаллических структур по порошковым дифракционным данным. Определение структур из первых принципов методом симулированного отжига. Уточнение методом Ритвелда с использованием геометрических ограничений. Применение синхротронного излучения. Магнитные структуры и их уточнение по данным дифракции нейтронов.	15	10		1		1	12	3		3
Тема 4. Применение колебательной спектроскопии для изучения механизмов и промежуточных продуктов каталитических реакций. Техника многократного поверхностного отражения. Измере-	17	12		1		1	14	3		3

ние силы и концентрации брэнстедовских и льюисовских типов на поверхности катализатора.										
Тема 5. Исследование катализаторов и каталитических реакций с применением спектроскопии ЯМР. Декаплинг (развязка). Твердотельная спектроскопия ЯМР. Механизмы спиновой релаксации. Вращение под магическим углом. Кросс-поляризация.	17	12		1		1	14	3		3
Подготовка реферата по применению инструментальных физико-химических методов для определения структуры веществ	18							18		18
Промежуточная аттестация: <u>зачет</u>	12					2	2	10		10
Итого	108	54		5		6	65	43		43

8. Образовательные технологии:

Проводятся традиционные лекции с использованием мультимедийных презентаций; интерактивные лекции, в ходе которых аспиранты отвечают на вопросы лектора и под его контролем выполняют задания, способствующие практическому усвоению лекционного материала; лекции-демонстрации проблемного характера, посвященные приемам выполнения различных элементов исследования структуры вещества. Демонстрации составлены на основе результатов исследований, проведенных авторами программы дисциплины.

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

Аспирантам предоставляется программа курса, план занятий и перечень заданий для самостоятельной работы. По теме каждой лекции указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы, а также из интернет-ресурсов. Аспиранты также снабжаются инструкциями по работе с компьютерными программами для их самостоятельного изучения. Дополнительные материалы (руководства к выполнению конкретных заданий) размещаются на сайте кафедры общей химии: www.chem.msu.ru/rus/teaching/general-spec.html

10. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1985.
2. Г.В. Фетисов Синхротронное излучение. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
3. А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011.
4. Ю.М. Воловенко, В.Г. Карцев, И.В. Комаров, А.В. Туров, В.П. Хиля Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в химии. М.: ICSPF Press ("Научное партнерство"), 2011.
5. Е.С. Паукштис Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.
6. Р. Сильверстейн, Р. Вебстер, Д. Кимл Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бинوم, 2011.

Дополнительная литература

1. Л.А. Асланов, Г.В. Фетисов, А.В. Лактионов и др. Прецизионный рентгендифракционный эксперимент. М.: Изд-во МГУ, 1989.
2. В.Г. Цирельсон Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинум, 2010.
3. Молекулярные структуры: Прецизионные методы исследования. Ред. А. Доменикано, И. Харгиттаи. М.: Мир, 1997.
4. Б.В. Романовский Основы катализа. М.: Бинум, 2013.
5. И. Чоркендорф, Х. Наймонтсведрайт Современный катализ и химическая кинетика (пер с англ.). М.: Интеллект, 2010.
6. Н.А. Пахомов Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011.
7. В.И. Ролдугин Физикохимия поверхности. – 2-е изд., испр. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011.
8. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010.

Периодическая литература

Журналы «Кристаллография», «Журнал структурной химии», «Журнал физической химии»

- Перечень используемых информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса, включая программное обеспечение, информационные справочные системы:
 - Базы данных Национального института стандартов и технологий: www.nist.gov
 - Базы данных по материаловедению: materials.springer.com
 - AIST – база спектральных данных для органических соединений: sdb.sdb.aist.go.jp
 - Кембриджская база структурных данных: www.ccdc.cam.ac.uk
 - Электронный журнал Magnetic Resonance in Solids: <http://mrsej.ksu.ru>
- Материально-техническое обеспечение: занятия проводятся в обычной аудитории с возможностью подключения техники для демонстрации презентаций

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

Асланов Леонид Александрович, д.х.н., профессор, aslanov@struct.chem.msu.ru

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., профессор, lmk@ioc.ac.ru

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

1. Планируемые результаты обучения приведены в п.5.
 2. Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - зачета.
- Образцы контрольных вопросов для текущего контроля усвоения материала:
 1. Какие алгоритмы учета экстинкции используются в прецизионном рентгеноструктурном анализе?
 2. Что такое ангармонизм тепловых колебаний и каким образом он учитывается при прецизионном уточнении структуры?
 3. Какие модельные приближения лежат в основе каппа-уточнения? Какие величины при этом уточняются?
 4. Мультиполи каких порядков используются при мультипольном уточнении?

5. Каким образом определяют направление вектора модуляции?
 6. Какова физическая природа образования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей?
 7. Какие разновидности структурного анализа по спектрам поглощения рентгеновских лучей Вы знаете?
 8. В чем состоит алгоритм метода симулированного отжига? Чем он отличается от обычного метода Монте-Карло?
 9. Перечислите основные этапы определения кристаллических структур по данным порошковой дифракции и назовите главные трудности, встречающиеся на каждом этапе.
 10. Перечислите и охарактеризуйте проблемы, возникающие при использовании монокристаллических методов для работы с данными порошковой дифракции.
 11. Каким образом при уточнении структуры МНК налагаются геометрические ограничения? Как при этом изменяется матрица МНК?
 12. Охарактеризуйте экспериментальные методики, которые могут применяться для исследования поверхностных слоев методом ИК-спектроскопии.
 13. Каким образом при помощи ИК-спектроскопии определяют силу центров кислотности и основности на поверхности катализатора?
 14. Как при помощи ИК-спектроскопии определить, является ли кислотный центр брэнстедовским или льюисовским?
 15. В чем состоит эффект Оверхаузера и как его можно использовать для определения структуры молекулы?
 16. Каковы физические основы двумерной спектроскопии ЯМР?
 17. Для чего нужно вращение образца под магическим углом?
 18. Что такое кросс-поляризация? Чем различаются MAS- и CP-MAS-спектры?
- Образцы домашних заданий:
 1. По рекомендованной литературе изучите процедуру каппа-уточнения.
 2. По рекомендованной литературе изучите процедуру мультипольного уточнения.
 3. Ознакомьтесь с примерами прецизионного определения кристаллических структур и их химической интерпретации.
 4. Проанализируйте полную выдачу программы Fox при определении структуры по порошковым данным и установите, как проходил симулированный отжиг и какие параметры при этом варьировались.
 5. По рекомендованной литературе изучите примеры использования спектров поглощения рентгеновских лучей для структурного анализа.

6. Изучите алгоритмы использования в ходе ритвелдовского уточнения структуры геометрических ограничений: длин связей, валентных углов, планарности отдельных фрагментов.
7. По рекомендованной литературе изучите примеры уточнения магнитных структур.
8. Самостоятельно изучите физические основы 2D-спектроскопии ЯМР: COSY, NOESY, HMQC и HMBC.
9. Ознакомьтесь с описаниями программ обработки спектров ЯМР и сравните их возможности.
10. По рекомендованной литературе изучите примеры использования лантаноидных сдвигающих реагентов для определения структуры молекулы.
11. По рекомендованной литературе изучите примеры использования MAS- и CP/MAS-спектроскопии на ядрах ^{29}Si для изучения структуры катализаторов на основе цеолитов.
12. Изучите способы определения кислотно-основных центров на поверхности катализаторов по ИК-спектрам адсорбированных молекул.
13. Изучите примеры установления механизмов реакций на каталитических центрах с использованием колебательной спектроскопии.

• Примерные темы рефератов:

1. Методы определения деформационной электронной плотности в кристаллах и химическая информация, получаемая из распределений деформационной электронной плотности.
2. Установление строения квазикристаллических фаз (на примере сплавов на основе алюминия) и роль кристаллических аппроксимантов в структурном исследовании.
3. Программное обеспечение, применяемое в прецизионных структурных исследованиях, его возможности и требования к экспериментальным данным.
4. Методы определения и уточнения структуры несовершенных кристаллов по рентгенодифракционным данным. Возможности программы Jana.
5. Дифракционные методы изучения фазовых переходов: техника, алгоритмы исследования и примеры.
6. Спектроскопия ИК катализаторов на основе оксидов металлов и анализ состояния поверхностных ОН-групп.
7. Изучение структуры цеолитов при помощи спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si .
8. Установление природы центров брэнстедовской и льюисовской кислотности оксидных катализаторов.

9. Методы определения площади поверхности и изучение структуры поверхности комплексом физико-химических методов на примере химически модифицированного кремнезема.
10. Выбор методов и оптимального протокола исследования механизма каталитической реакции – на литературных примерах.

• Образцы вопросов для промежуточной аттестации – **зачета**:

к темам 1 – 3:

1. Модель структуры, используемая в прецизионном рентгеноструктурном анализе. Ангармонизм колебаний атомов. Асферичность атомной электронной оболочки. Способы учета этих факторов.
2. Одновременные отражения: причина возникновения и учет в структурном анализе.
3. Процедура симулированного отжига. Контрольные и варьируемые параметры. Физический смысл "температуры". Способы управления процедурой симулированного отжига.
4. Основные алгоритмы определения неизвестных параметров элементарной ячейки кристалла. Условия применимости и проблемы, возникающие при их реализации.
5. Описание структуры и дифракционной картины несоразмерной фазы с использованием формализма многомерного пространства. Векторы модуляции.
6. Законы рассеяния тепловых нейтронов. Использование монокристалльной и порошковой нейтронографии для определения магнитных структур.
7. Влияние размеров кристаллитов и напряжений в кристаллической решетке на форму и ширину дифракционных линий. Определение размеров и формы кристаллитов по результатам полнопрофильного уточнения.
8. Способы определения строения наночастиц. Функция полного рассеяния.

к темам 4 – 5:

1. Физические основы MAS и CP/MAS спектроскопии ЯМР. Анизотропия химических сдвигов. Ширина и интенсивность линий. Причины различия MAS и CP MAS – спектров.
2. Способы определения структуры молекул методами 2D-спектроскопии ЯМР.
3. Интерпретация химических сдвигов ^{29}Si в кремнеземах и цеолитах. Определение локального окружения атома кремния.
4. Способы изучения кислотных центров на поверхности кремнезёмов, цеолитов и оксидов металлов методом ЯМР.

5. Проявление динамических процессов в спектрах ЯМР: причины и следствия.
6. Методы идентификации типов каталитических центров на поверхности кислотно-основных катализаторов и определения силы кислотных центров.
7. Методы измерения количества (концентрации) каталитических центров с использованием колебательной спектроскопии.
8. Методы изучения кинетики и механизмов каталитических реакций с использованием колебательной спектроскопии.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проходит по билетам, включающем 2 вопроса: один – по темам №№1-3, второй – по темам №№4,5. Кроме этого, членами комиссии оценивается также подготовленный аспирантом реферат по теме, связанной с его диссертационным исследованием. Уровень знаний аспиранта по каждому вопросу, а также качество подготовки реферата и ответы на дополнительные вопросы оцениваются на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». В случае, если на все вопросы был дан ответ, оцененный не ниже чем «удовлетворительно», аспирант получает общую оценку «зачтено». Ведомость приема зачета подписывается членами комиссии, принимающими зачет.

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)				
Оценка \ Результат	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач