

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХ ДВО РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИХ ДВО РАН

академик _____ В.И. Сергиенко

«__» _____ 2015 г.

ПРОГРАММА КУРСА

«ПРАКТИЧЕСКИЙ КУРС РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА»

Для аспирантов, проходящих обучение по направлению подготовки

04.06.01 - Химические науки

Направленность (профиль) подготовки 02.00.04 физическая

Квалификация (степень) выпускника: **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

Форма обучения **очная**

Владивосток 2015 г.

1. Цели и задачи курса

Дисциплина «**Практический курс рентгеноструктурного анализа**» предназначена для обучения аспирантов основам дифракционных методов исследования вещества. Дать слушателям достаточно полное представление о современных возможностях дифракционных методов исследования молекулярной и кристаллической структуры веществ на основе дифракционных данных от монокристаллических и поликристаллических образцов. Заложить основы для дальнейшего самостоятельного совершенствования мастерства в проведении дифракционных экспериментов и анализе полученных результатов.

2. Требования к уровню усвоения содержания курса

Аспиранты, завершившие изучение данной дисциплины, должны:

- **иметь представление:** об основах теории дифракции рентгеновских лучей, о современных инструментальных методах рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов; об основных современных методах определения и уточнения кристаллических структур по рентгеновским дифракционным данным от монокристаллов и поликристаллов; о методе рентгенофазового анализа.
- **знать:** основные понятия, закономерности и основные формулы структурной кристаллографии; этапы определения кристаллических структур методом рентгеноструктурного анализа; этапы проведения качественного рентгенофазового анализа.
- **уметь:**
 - 1) Определять симметрию и параметры элементарной ячейки монокристалла, определять и уточнять кристаллическую структуру (несложную) основе рентгеновских дифракционных данных от монокристалла; оценивать точность полученных результатов.
 - 2) Проводить предварительный анализ рентгенограммы поликристаллического образца. Проводить поиск и уточнение положения пиков на рентгенограмме. Проводить качественный рентгенофазовый анализ двух- трехкомпонентного образца.
 - 3) Работать с базами данных CCDC и ICDD;

3. Объем дисциплины и виды учебной работы

Изучение дисциплины «**Практический курс рентгеноструктурного анализа**» построено на базе лекций и практических занятий (семинаров). В целом курс занимает 72 академических часа. В лекционном цикле (28 академических часов) рассматриваются основные понятия структурной кристаллографии, основы теории дифракции рентгеновских лучей, современные инструментальные методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, методы расшифровки и уточнения кристаллических структур моно- и поликристаллов на основе рентгеновских дифракционных данных, методы проведения качественного и количественного рентгенофазового анализа.

Цикл практических занятий (44 академических часа) включает в себя обучение слушателей рентгеноструктурному анализу монокристаллических объектов неорганического, органического и биоорганического происхождения; проведению рентгенофазового анализа поликристаллов на основе базы данных порошковых стандартов

ICDD; индцированию рентгенограмм поликристаллов; определению и уточнению кристаллических структур на основе порошковых дифракционных данных. Занятия проводятся с использованием дифрактометрического оборудования, имеющегося в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН, пакетов программ SHELXTL, PLATON, MERCURY, WINXPow, EVA, FULLPROF, GSAS и баз данных CCDC и ICDD.

В процессе практических занятий слушателям будет предоставлена возможность провести исследование собственных кристаллических объектов.

4. Система контроля знаний

Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрено проведение зачета. В качестве зачета предлагается:

1. Определить неизвестную структуру монокристалла по рентгеновским дифракционным данным. Провести анализ достоверности полученных результатов и оформить результаты в виде пригодном для представления в базы данных CCDC или ICSD.
2. Провести индцирование рентгенограмм на основе порошковых дифракционных данных и провести полнопрофильное уточнение параметров элементарной ячейки. Оформить результаты в виде пригодном для представления в базу данных порошковых стандартов ICDD.
3. Провести качественный рентгенофазовый анализ многокомпонентного образца.

5. Содержание дисциплины

5.1. Новизна курса

Современный химический синтез и создание новых материалов не обходятся без анализа молекулярной и кристаллической структуры получаемых веществ. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах позволяет получать сведения об атомном, реальном (дефектном) и электронном строении кристаллических материалов. Структурные исследования дают возможность не только фиксировать положения атомов в кристалле с точностью до тысячных долей ангстрема, но и надежно определять параметры теплового движения атомов и характер межатомных связей в анализируемом соединении. Центральная проблема структурного анализа состоит в установлении закономерных связей между строением и свойствами кристаллических материалов. Необходимость в рентгеноструктурном анализе для химиков-синтетиков особенно возросла в последнее время с приходом нанотехнологий, которые позволяют конструировать и создавать материалы с заданными уникальными физическими и химическими свойствами. В этой связи специалисты, занятые получением и применением разнообразных высокотехнологичных материалов и веществ, должны владеть современными возможностями методов рентгеноструктурного анализа и быть готовыми к их практическому использованию.

5.2. Тематический план курса (распределение часов)

№	Наименование разделов	Количество часов			Всего
		Лекции и	Семинары	Самост. работа	
1	Получение и регистрация рентгеновских лучей.	2			2

	Аппаратура для исследования моно- и поликристаллов.				
2	Симметрия кристаллической структуры. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Симметрия $ F^2 $ -тела.	2	2		4
3	Фазовая проблема и методы определения атомной структуры монокристаллов.	2	2		4
4	Уточнение модели кристаллической структуры.	4	2		6
5	Оценка точности рентгеноструктурных данных. Значение кристаллографических тепловых параметров. Измерение точных брэгговских интенсивностей. Кристаллографический информационный файл (cif-файл). Расчет геометрических характеристик структуры. Визуализация кристаллической структуры.	2	2		4
6	Кристаллографические банки данных.	2	2		4
7	Особенности проведения порошкового рентгендифракционного эксперимента и интерпретация рентгенограмм.	2	2		4
8	Рентгенофазовый анализ.	4	2		6
9	Индексирование рентгенограмм	2	2		4
1 0	Определение кристаллических структур на основе порошковых дифракционных данных.	2	2		4
1 1	Уточнение кристаллических структур на основе порошковых дифракционных данных. Метод Ритвельда	2	4		6
1 2	Дифракционные методы исследования наноматериалов	2	2		4
	Итого по курсу	36	24	12	72

5.3. Содержание разделов

Получение и регистрация рентгеновских лучей

Генераторы рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение и его спектры. Поглощение рентгеновских лучей при прохождении через вещество. Выбор излучения и его монохроматизация. Регистрация рентгеновского излучения. Рентгеновские дифрактометры. Дифрактометры с точечными детекторами. Устройство трех- и четырехкружных дифрактометров. Дифрактометры с координатными детекторами.

Симметрия кристаллической структуры. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Симметрия $|F^2|$ -тела

Виды симметрии кристалла. Параметры элементарной ячейки. Индексы точек, прямых и плоскостей. Эквивалентные позиции. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Обратная

решетка. Интерференционный фактор. Фактор Лоренца. Дифракция кристаллами. Структурный фактор и структурная амплитуда. Правила погасания рефлексов. Эквивалентные рефлексы. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей. Симметрия дифракционной картины. Формулы структурной кристаллографии.

Фазовая проблема и методы определения атомной структуры кристаллов

Метод проб и ошибок. Метод функции межатомных векторов (функции Паттерсона). Прямые методы. Применение рядов Фурье в рентгеноструктурном анализе кристаллов. Использование карт электронной плотности. Примеры определения моделей кристаллических структур разными методами.

Уточнение модели кристаллической структуры

Метод последовательных синтезов электронной плотности. Метод наименьших квадратов. Примеры уточнения моделей кристаллических структур. Особенности уточнения разупорядоченных структур (фактор заселенности позиции, позиционное и динамическое разупорядочение). Особенности уточнения двойниковых кристаллов (классификация двойников, Flack-параметр).

Оценка точности рентгеноструктурных данных. Значение кристаллографических тепловых параметров. Измерение точных брэгговских интенсивностей

Экспериментальная точность. Разрешение, R-факторы и показатель добротности подгонки (goodness-of-fit). Тесты на жесткость связи и жесткость молекулы. Модель жесткого тела. Примеры уточнения моделей кристаллических структур.

Какие отражения следует измерять для получения точных атомных параметров. Программы определения геометрических характеристик кристаллических структур. Программы визуализации кристаллических структур.

Кристаллографические банки данных

Кристаллографические банки данных: общий обзор. Кембриджский банк структурных данных (CCDC). Систематический численный анализ кристаллографических данных. Пакет программ MERCURY. Пакет программ TOPOS. Депозит структурных данных.

Особенности проведения порошкового рентгендифракционного эксперимента и интерпретация рентгенограмм

Аппаратура для рентгенофазового анализа. Приготовление образцов. Съемка рентгенограмм в монохроматическом излучении. Предварительный анализ рентгенограмм (учет фона, сглаживание, поиск и характеристика пиков на рентгенограмме). Анализ профиля пиков. Программное обеспечение.

Рентгенофазовый анализ

Идентификация вещества по межплоскостным расстояниям. База данных порошковых стандартов ICDD PDF. Методы идентификации фазы и качественный рентгенофазовый анализ. Количественный рентгенофазовый анализ. Программы EVA и SearchMatch.

Индицирование рентгенограмм

Зависимость межплоскостных расстояний от симметрии и параметров решетки. Индицирование рентгенограмм кубических кристаллов. Индицирование рентгенограмм гексагональных и тетрагональных кристаллов. Индицирование рентгенограмм низших сингоний. Программы индицирования рентгенограмм (TREOR, ITO, DICVOL). Оценка достоверности определения параметров элементарной ячейки по порошковым рентгендифракционным данным.

Определение кристаллических структур на основе порошковых дифракционных данных

Получение структурных факторов из порошковых дифракционных данных. Фазовая проблема. Прямые, паттерсоновские и *ab initio* методы определения структур из порошковых дифракционных данных. Примеры определения моделей структур различными методами.

Уточнение кристаллических структур на основе порошковых дифракционных данных. Метод Ритвельда

Основы полнопрофильного уточнения кристаллических структур (метод Ритвельда). Классификация параметров в методе Ритвельда. Полнопрофильное уточнение кристаллической структуры в присутствии других фаз. Влияние текстуры, микронапряжений и размеров кристаллитов на профиль дифракционных пиков. Оценка достоверности полнопрофильного уточнения кристаллических структур. Примеры уточнения кристаллических структур методом Ритвельда в пакетах программ FULLPROF и GSAS. Рентгенофазовый анализ на основе полнопрофильного уточнения дифрактограмм.

Дифракционные методы исследования наноматериалов

Связь формы дифракционных максимумов с размерами и формой узлов обратной решетки и с размерами областей когерентного рассеяния.

Основная литература

1. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. / – М.: Изд-во МГУ, 1964. Т. I.
2. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. / – М.: Изд-во МГУ, 1964.
3. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений, М., Высшая школа, 1989.
4. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М.; Л., 1950.
5. Асланов Л.А., Треушников Е.Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. / – М.: Изд-во МГУ, 1985.
6. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа / – М.: Изд-во МГУ, 1983.

Дополнительная литература

1. Современная кристаллография, в 4-х т./ Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., Наука, 1979.
2. International Tables for Crystallography. Vol. A –D. / Dordrecht (Holland): Springer, 2005.
3. The Rietveld Method. / ed. By Young R.A. OUP, 1995
4. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М., 1975 .
5. Allen F. R. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. // *Acta Cryst.* 2002. B58/ P. 380-388.

Программу разработал
к.х.н.

А.В. Герасименко