

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук
(ИХС РАН)**

199034, Санкт-Петербург
наб. Макарова д. 2
тел.: (812) 328-07-02
факс: (812) 328-22-41
E-mail: ichsran@isc.nw.ru

ИНН 7801019101
КПП 780101001
ОГРН 1037800041399

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИХС РАН, д.т.н.



И.Ю. Кручинина
И.Ю. Кручинина
« 01 » сентября 2020 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

«КРИСТАЛЛОХИМИЯ»

Б1.В.ДВ.1 (1)

Направление подготовки: 18.06.01 Химическая технология

Направленность подготовки: Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Квалификация: Исследователь. Преподаватель-исследователь

Форма обучения: Очная

Вариативная часть ООП (дисциплины по выбору)
Трудоёмкость в зачётных единицах: 6
Форма промежуточной аттестации: зачет с оценкой

Санкт-Петербург
2020

Рабочая программа дисциплины «Кристаллохимия» разработана в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования, Уровень высшего образования - Подготовка кадров высшей квалификации, Направление подготовки 18.06.01 - Химическая технология, утвержденного Приказом Минобрнауки РФ от 30.07.2014 года № 883 (зарегистрирован Министерством юстиции Российской Федерации 25.08.2014 регистрационный № 33815) с изменениями и дополнениями от 30 апреля 2015 и учебным планом программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре ИХС РАН по направлению подготовки кадров высшей квалификации 18.06.01 - Химическая технология.

1. Цели изучения дисциплины

Цель дисциплины – закрепление аспирантами теоретических основ и практических навыков по кристаллохимии. Кристаллохимия является составной частью известного триединства «состав-структура-свойства» и изучает связь различных физических и физико-химических свойств веществ с их кристаллическим строением и различными термодинамическими условиями формирования, в первую очередь в условиях высоких температур. Цель дисциплины – знакомство с теоретическими концепциями строения кристаллических веществ и с экспериментальными методами, на которых базируется кристаллохимия.

Задачи изучения дисциплины

В первую очередь кристаллохимия рассматривает геометрическое строение кристаллов и молекул, описываемое такими основными параметрами как параметры элементарной ячейки, симметрия, координаты атомов, длины химических связей, валентные углы, координационные числа, конформации и конфигурации молекул и т.п. Необходимая для кристаллохимии информация базируется на данных таких экспериментальных методов, как рентгеновский структурный анализ в области больших и малых углов, нейтронография, электронография, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК спектроскопия, УФ и фотоэлектронная спектроскопия, резонансные методы (ЯМР, ЭПР и т.д.), а также типичных физико-химических методов. В задачи данного курса входит освоение аспирантом следующих знаний:

- понимание основных закономерностей строения кристаллического вещества;
- понятие о симметрии кристаллов; индексы кристаллографических граней, типы решеток, сингонии; точечные и пространственные группы кристаллов;
- понятие об основных силах взаимодействия между атомами и молекулами (атомные, ионные, молекулярные и другие типы кристаллов);
- классификация химических соединений разных классов – цепочечные, каркасные и слоистые структуры на примере силикатов, боратов и др.;
- полиморфизм, изоморфизм, морфотропия;
- методы порошковой и монокристалльной дифракции рентгеновских лучей, нейтронов, синхротронного излучения;
- методы порошковой и монокристалльной дифракции в экстремальных (*t-p-x*) условиях – терморентгенография, высокое давление;
- работа с монокристалльными и порошковыми базами данных;
- знание техники безопасности при работе с источниками ионизирующего излучения.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

2.1. Учебная дисциплина (модуль) «Кристаллохимия» относится к Вариативной части Блока 1 «Дисциплины(модули)» и является дисциплиной, осваиваемой аспирантами по выбору.

2.2. Трудоемкость освоения дисциплины составляет 6 зачетных единиц (з.е.) или 216 академических часов (час), в том числе: 22 час аудиторных занятий и 194 часа самостоятельной работы.

2.3. Изучение дисциплины опирается на знания, умения и навыки, приобретенные при изучении дисциплин:

- | | |
|-------------------------|---|
| - неорганическая химия; | - рентгенофазовый (качественный и количественный) анализ; |
| - органическая химия; | - основы рентгеноструктурного анализа; |
| - физическая химия; | - физико-химические методы анализа. |
| - химия твердого тела; | |

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения учебной дисциплины

Формируемые учебной дисциплиной знания, умения, навыки

Код компетенции	Знания, умения, владения	
УК-1: способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	<i>Знать</i>	Строение кристаллического вещества материалов
	<i>Уметь</i>	Пользоваться физико-химическими основами кристаллохимии при характеристике структуры и свойств новых веществ
	<i>Владеть</i>	Навыками работы с научной литературой с целью определения направления исследования и решения специализированных задач
ОПК – 1 Способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	<i>Знать</i>	Лабораторную и приборную базы исследования веществ и материалов
	<i>Уметь</i>	- Использовать различные информационные ресурсы, в т.ч. из сети «Интернет», для получения научных данных в области химии; - Использовать лабораторную и приборную базы в соответствии с научной задачей
	<i>Владеть</i>	Современными способами обработки результатов
ОПК-3 Способность и готовность к анализу, обобщению и публичному представлению результатов выполненных научных исследований	<i>Знать</i>	Методы обработки больших массивов дифракционных данных и их интерпретации
	<i>Владеть</i>	Современными способами обработки данных и их интерпретации
ПК-1 Способность и готовность к проведению научных исследований в области конструкционных и/или функциональных силикатных и тугоплавких неметаллических материалов	<i>Знать</i>	Методы исследования строения кристаллического вещества материалов, области применения этих методов
	<i>Уметь</i>	Выбирать оптимальные методы исследования для решения разных задач кристаллохимии – поиск новых химических соединений, характеристика их структуры и свойств.

4. Структура и содержание дисциплины (модуля)
4.1. Разделы (модули) и темы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование темы (раздела)	Трудоемкость по видам учебной работы (час.)				Формы самостоятельной работы*/	
		Всего	Очная форма обучения				
			ЛЗ	ПЗ	С		СР
1	Общая кристаллохимия	40	4			36	РЛ
2	Высокотемпературная кристаллохимия	36	2	1	1	32	РИР, РЛ
3	Методы терморентгенографии и термического анализа	18	1	1		16	ИЗ
4	Кристаллохимическая интерпретация данных термического расширения	35	1	1	1	32	РИР, РЛ, ИЗ
5	Основы кристаллохимии высоких температур и давлений	18	1		1	16	РИР, РЛ
6	Исследования фазовых равновесий «твердая фаза – твердая фаза», «твердая фаза – жидкая фаза» и построение фазовых диаграмм методом терморентгенографии	36	1	1	2	32	ИЗ
7	Исследование твердых растворов в тройных системах	18	1	1		16	ИЗ
9	Итоговый контроль (в том числе подготовка к зачету)	15	1			14	
Итого:		216	12	5	5	194	

*/ формы самостоятельной работы: Выполнение комплексных расчетно-исследовательских работ (РИР) Выполнение отдельных исследовательских заданий (ИЗ)
 Работа с нормативными документами, литературой (РЛ)
 Примечание: ЛЗ – лекционное занятие, ПЗ – практические занятия, С – семинары, СР – самостоятельная работа обучающихся.

4.2. Содержание лекционных занятий:

№ п/п	Содержание	Кол-во уч. часов
1	Тема: Общая кристаллохимия: - Атомное строение кристаллов - Атом и химическая связь в кристаллах - Принципы формирования и описания кристаллических структур, номенклатура Международ. Союза кристаллографов - Морфотропия, изоморфизм, полиморфизм - Структурная систематика силикатов (1 и 2 главы кристаллохимии силикатов по Н.В. Белову) - Кристаллохимия соединений с анионоцентрированными тетраэдрами - Кристаллохимия боратов	4
2	Тема: Высокотемпературная кристаллохимия - Определения, вводные замечания - Принципы высокотемпературной кристаллохимии	2
3	Тема: Метод терморентгенографии - Аппаратура, методики и возможности терморентгенографии в сопоставлении с другими <i>in situ</i> методами, в частности с термическим анализом - Определение главных значений тензора термического расширения.	1
4	Тема: Кристаллохимическая интерпретация данных термического расширения: - Анализ температурной зависимости параметров решетки - Зависимость величины термического расширения от прочности химических связей. - Структурный механизм термического расширения	1
5	Тема: Основы кристаллохимии высоких температур и давлений - Принципы кристаллохимии высоких температур и давлений	1
6	Тема: Исследования фазовых равновесий «твердая фаза – твердая фаза», «твердая фаза – жидкая фаза» методом терморентгенографии: - Особенности исследования и построения двойных фазовых диаграмм по кристаллохимическим данным	1
7	Тема: Исследование твердых растворов в тройных системах - Исследование областей существования твердых растворов (однофазные и двухфазные области) - Применение кристаллохимического подхода для триангуляции тройных систем с твердыми растворами	1
	Итого:	11

4.3. Перечень тем лекционных занятий

№ п/п	Наименование темы	Трудоемкость, ч.	Формируемые компетенции	Методы преподавания
1	Общая кристаллохимия. Описание кристаллических структур; номенклатура Международ. Союза кристаллографов	4	ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	Чтение лекций с использованием презентаций
2	Высокотемпературная кристаллохимия	2		
3	Методы терморентгенографии и термического анализа	1		
4	Кристаллохимическая интерпретация данных термического расширения	1		
5	Основы кристаллохимии высоких температур и давлений	1		
6	Исследования фазовых равновесий «твердая фаза – твердая фаза», «твердая фаза – жидкая фаза» и построение фазовых диаграмм методом	1		
7	Исследование твердых растворов в тройных системах	1		

4.4. Содержание тем семинаров, практических занятий

п/п	Наименование темы и содержание	Трудоемкость, ч.	Формируемые компетенции	Методы преподавания
1	Высокотемпературная кристаллохимия	2	ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	ПЗ, С
2	Методы терморентгенографии и термического анализа: Аппаратура, расчетные работы параметров тензора термического расширения	1	УК-1, ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	ПЗ
3	Кристаллохимическая интерпретация данных термического расширения: Анализ полученных параметров тензора термического расширения; сопоставление со структурой	2	УК-1, ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	ПЗ, С
4	Основы кристаллохимии высоких температур и давлений	1	ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	С
5	Исследования фазовых равновесий «твердая фаза – твердая фаза», «твердая фаза – жидкая фаза» и построение фазовых диаграмм методом терморентгенографии	3	УК-1, ОПК-1, ОПК-3, ПК-1	ПЗ, С
6	Исследование твердых растворов в тройных системах	1	ОПК-1, ПК-1, ПК-4	ПЗ

4.5. Перечень заданий для самостоятельной работы

№ п/п	Содержание	Кол-во уч. часов	Формируемые компетенции
1	Оформление лабораторного журнала, оформление результатов для статей	4	ОПК-1, ОПК-3, ПК-1
2	Расчет эксперимента и расчетные работы	18	ОПК-1, ОПК-3, ПК-1
3	Работа с научной литературой и базами (ICSD, ICDD) в т.ч. подготовка выступлений на семинарах	172	УК-1, ОПК-1, ОПК-3

5. Текущий контроль успеваемости и промежуточная аттестация по дисциплине

Контроль качества освоения дисциплины включает в себя текущий контроль успеваемости и промежуточный контроль в виде дифференцированного зачета.

5.1. Текущий контроль успеваемости по дисциплине

Контрольные мероприятия текущего контроля

Вид контрольного мероприятия	Наименование	Срок проведения (№ недели)	Контролируемый объем (№№ тем, разделов)
Собеседование 1	Ознакомление с лабораторным оборудованием и техникой безопасности.	1	3
Собеседование 2	Оформление лабораторного журнала.	2	3
Собеседование 3	Устанавливается преподавателем		1-7
Собеседование 4			
Собеседование 5			

5.2. Оценочные средства промежуточной аттестации

Контроль знаний аспирантов осуществляется в форме *зачета*, который является формой промежуточной аттестации аспиранта.

На зачете задаются 2 вопроса из перечня контрольных вопросов.

Для промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине образован фонд оценочных средств в виде задания контрольных вопросов.

Вопросы по курсу «Кристаллохимия»

1. Понятие о точечной и пространственной симметрии кристаллов
2. Типы химической связи в кристаллах: ионная, ковалентная, металлическая, водородная, вандерваальсова. Почему именно валентные электроны определяют в значительной степени кристаллическую структуру?
3. Смысл терминов – степень окисления атома, валентность элемента и электроотрицательность в определении Поллинга.
4. Гибридизация электронных облаков по Поллингу. Примеры. Роль гибридизации в стереохимии.
5. Неподеленные электронные пары, их роль в стереохимии.
6. Основные понятия и термины описания кристаллической структуры.
7. Принципы кристаллохимии: плотнейшая упаковка, пять правил Л. Поллинга

8. Почему хим. соединение понижается устойчивость при объединении к. полиэдров через ребра и грани?
9. Почему разнообразие структурных единиц в кристалле стремится к минимуму?
10. Почему образуются химические связи в кристаллах?
11. Выбор критериев для вывода крист.-хим. явлений? М.б. существуют иные более удачные критерии?
12. Аналогичный вопрос по систематике полиморфных превращений.
13. Что послужило основанием для введения нулевой координационной сферы при систематике полиморфных превращений?
14. Почему связи С–С в слое графита прочнее чем в алмазе?
15. Типы изоморфных замещений, размерные критерии, роль 15%-критерия Гольдшмита, его недостаточность.
16. Фактор структурного разнообразия изоморфных замещений, количественная характеристика ионов и позиций, в которых происходит замещение.
17. Решающие факторы замещения.
18. Морфотропия. Что восхитило Н.В. Белова в морфотропном ряду диоксидов четырехвалентных центральных атомов?
19. Логика формирования морфотропных рядов боратов и нитратов на базе карбонатного кальцит-арагонитового морфотропного ряда.
20. Частота встречаемости ОЛТР в кристаллах различных сингоний. Причины.
21. Причины подобия или антиподобия деформаций различной природы, например термических и барических деформаций.
22. Что общего у кристаллических структур алмаза, боразона и двойных алмазоподобных полупроводников?
23. Как Вы думаете, почему именно валентные электроны определяют в значительной степени кристаллическую структуру?
24. Чем определяется кристаллическая структура интерметаллидов различного типа: фаз упорядочения, электронных структур, фаз Лавеса?
25. Чем определяется тугоплавкость и сверхтвердость фаз внедрения в металлы маленьких атомов H, B, C, N?
26. К. ч. кремния в фазах кремнезема?
27. Систематика кислородных соединений по степени окисления центральных атомов треугольных и тетраэдрических радикалов и по степени их полимеризации. Как в систематике проявляются возможности полимеризации и прочностные свойства кислородных соединений?
28. Чем определяется прочность ортосиликатов? Примеры.
29. Диортосиликаты, структура куспидина. Создание «второй главы» кристаллохимии силикатов с крупными катионами Н.В. Беловым.
30. Кольцевые силикаты.
31. Пироксены. Что является стержнем пироксенов: пироксеновая цепочка тетраэдров SiO_4 или цепочка октаэдров MO_6 , принцип приспособляемости.
32. Слоистые силикаты, построение из трех типов сеток. Примеры.
33. Возможно ли образование каркасных силикатов?
34. Каркасные алюмосиликаты как производные от кремнезема. Типы каркасных алюмосиликатов. Определение Al–Si упорядочения в тетраэдрах TO_4 . Алюмосиликаты VT и HT.
35. Почему полевые шпаты не являются ионными обменниками (цеолитами)?
36. Уникальные черты кристаллохимии боратов

Результаты зачета определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»

- для оценки «отлично» - наличие глубоких и исчерпывающих знаний в объёме пройденного программного материала, правильные и уверенные действия по применению полученных знаний на практике, грамотное и логически стройное изложение материала при ответе, знание дополнительных источников информации;

- для оценки «хорошо» - наличие твердых и достаточно полных знаний программного материала, незначительные ошибки при освещении заданных вопросов, правильные действия по применению знаний на практике, четкое изложение материала;

- для оценки «удовлетворительно» - наличие твердых знаний пройденного материала, изложение ответов с ошибками, уверенно исправляемыми после дополнительных вопросов, необходимость наводящих вопросов, правильные действия по применению знаний на практике;

- для оценки «неудовлетворительно» - наличие грубых ошибок в ответе, непонимание сущности излагаемого вопроса, неумение применять знания на практике, неуверенность и неточность ответов на дополнительные и наводящие вопросы.

5.3. Сформированность компетенций оценивается на основании карт компетенций.

6. Образовательные технологии по дисциплине

6.1. В процессе обучения применяются следующие образовательные технологии: лекции с использованием презентаций, метод малых групп.

6.2. При осуществлении образовательного процесса по дисциплине используются следующие информационно-телекоммуникационные технологии:

Лекции занятия проводятся с использованием компьютерной презентационной программы PowerPoint, практические занятия – с использованием специальных программ (ТТТ, РТТ, Index, Atoms, Vesta и др.). Программы ТТТ, РТТ для расчета параметров тензора термического расширения и его графического представления являются авторскими, они разработаны в ЛСХО ИХС РАН.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

7.1. Основная литература:

1. Уэллс. А. Структурная неорганическая химия в 3-х т. Москва. Мир. 1987-1988. 1 т.- 408 с., 2 т. - 695с., 3т. – 564 с.

2. Филатов С.К., Кривовичев С.В, Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия: учебник. СПб: изд-во С.-Петерб. ун-та, 2018. 276 с.

3. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов Ч. 1. Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных: учеб. пособие. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2011.

4. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения Учебное пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 2013. 143 с

5. 5. Басалаев Ю.М. Кристаллофизика и кристаллохимия [Электронный ресурс] – Раздел «Физика – Кем ГУ (Кемеровский государственный университет)», 2014 г. – 403 с. – <https://e.lanbook.com/book/61407>.

6. Пугачев В.М. Кристаллохимия [Электронный ресурс] – коллекция «Химия» – (КемГУ) – Кемеровский государственный университет, 2013 г. –104 с. – <https://e.lanbook.com/book/44382>.

7.2. Дополнительная литература

1. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008.

2. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика / пер. с англ. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 1. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. — 616 С.
5. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. — 1000 С.

Электронные информационно-справочные системы

www.iza-structure.org/databases/

www.icdd.com/

www.iucr.org/

www.iucr.org/resources/other-directories/software

www.chemsoc.ru/

www.nanohub.org/

www.materialsproject.org/

www.materialsproject.org/wiki/index.php/Materials_Explorer_Manual

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины.

Материально-технической базой, обеспечивающей проведение занятий, являются аудитории ИХС РАН (конферен-зал и выставочный зал), которые оснащены видеопроекционным оборудованием для презентаций, экраном, WiFi, компьютером с доступом к сети Интернет, а также помещение для самостоятельной работы, оснащенное компьютерами с доступом в Интернет.

Программное обеспечение

1. Программа для ЭВМ: Определение тензора термического расширения кристаллических веществ методом терморентгенографии – TetaToTensor. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011615363 / В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова, С. Н. Волков, С. К. Филатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) дата 23 мая 2011 г.

2. Программа для ЭВМ: Исследование термических преобразований кристаллической структуры по данным терморентгенографии – RietToTensor. Свидетельство № 2018663287 Российская Федерация, вторая версия: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова, С. Н. Волков, С. К. Филатов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) - № 2018615098; заявл. 21.05.2018; зарегистр. 24.10.2018.

3. VESTA LICENSE Version 3, 2006, Academic license

4. ToposPro (free for non-commercial use, URL: <http://topospro.com>)