Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

Московский государственный университет именно М.В.Ломоносова

Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан Геологического факультета

академик

_____/Д.Ю. Пущаровский/

«____»_____2019 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Электронная плотность в кристаллах

Автор-составитель: Белоконева Е.Л.

Уровень высшего образования:

Магистратура

Направление подготовки:

05.04.01 «Геология»

Направленность (профиль) ОПОП:

«Геохимия»

Магистерская программа

Кристаллография и кристаллохимия (ИМ)

Форма обучения:

Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена

Учебно-методическим Советом Геологического факультета МГУ

(протокол № ___ от _____)

Москва 2019

На обратной стороне титула

Рабочая программа дисциплины (модуля) разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Геология» (*программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки)* в редакции приказа МГУ от 30 декабря 2016 г. № 1674.

Год (годы) приемы на обучение – 2019

Геологический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

Программа не может быть использована другими подразделениями университета и другими вузами без разрешения факультета

Цель и задачи дисциплины

Цель курса - получение студентами представлений о современном состоянии исследований строения минералов и синтетических соединений на электронном уровне и его применении для описания их строения. Развитие углубленного понимания, используя новые нетрадиционные представления, основных кристаллохимических концепций: эффективные радиусы и заряды, химическая связь, степень ионности - ковалентности связи, вопросы минералогических классификаций, микроизоморфизма, влияния кристаллического поля лигандов. Представление о данных исследованиях необходимо для создания кругозора выпускников, отвечающего современному уровню знаний.

Задачи: знакомство с двумя подходами (теоретическим и экспериментальным) в исследовании электронной плотности и фундаментальными понятиями о химической связи как перекрывания орбиталей, обоснования требований к прецизионному эксперименту и рассмотрение примеров экспериментальных исследований электронной плотности силикатов с начала до настоящего времени в терминах деформационной плотности; расширение представлений Либау, освоение основных принципов теории кристаллического поля лигандов и рассмотрение примеров (шпинели, полуторные оксиды), знакомство с мультипольной моделью в электронной плотности и ее применением для изучения ряда минералов с антиферромагнитными свойствами (азурит, диоптаз, эсколаит), знакомство с новейшим топологическим анализом электронной плотности

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО - вариативная часть, профессиональный цикл, дисциплина по выбору, курс 1, семестр 2.

2. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия: высшая математика и химии в блоке общенаучной подготовки, знания в блоке профессиональной подготовки по кристаллографии, кристаллохимии и минералогии, знания по теории симметрии кристаллов.

3. Результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников.

ОПК 2.М – Способность самостоятельно формулировать цели работы, устанавливать последовательность решения профессиональных задач

ОПК 4.М Способность применять на практике знания фундаментальных и прикладных разделов дисциплин, определяющих профиль подготовки

ПК 4.М - Способность создавать и исследовать модели изучаемых объектов на основе использования теоретических и практических знаний в области геологии

СПК-1.М Способность использовать кристаллохимический и рентгеноструктурный анализ для теоретических и экспериментальных исследований в области кристаллографии и

кристаллохимии
СПК-1.М Способность обобщать и использовать результаты исследований для выявления новых явлений, закономерностей, законов и теоретических положений в области кристаллографии и кристаллохимии

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):
знать: основы химической связи в кристаллах минералов и их аналогов, а также приложения этих знаний к пониманию свойств кристаллов, представлять себе объем выполненных исследований и основные применяемые методы
уметь: различать особенности исследований электронной плотности природных и синтетических кристаллов по сравнению с обычными структурными исследованиями
владеть: описанием химических связей, способом представлений результатов в картах плотностей, современной трактовкой свойств
4. Формат обучения - лекционные и семинарские занятия
5. Объем дисциплины (модуля) составляет 1 з.е., в том числе, 36/28 в академических часах, отведенных на контактную работу обучающегося с преподавателем (8 часов – занятия лекционного типа, 18 часов – занятия семинарского типа, 10 часов на самостоятельную работу обучающихся).
Формы текущего контроля:
Контрольные вопросы по курсу для текущего контроля
1.Представление о химической связи: типы перекрывания орбиталей, правила перекрывания, σ и π-взаимодействия
2.Химическая связь из экспериментальной электронной плотности и ее характеристики по картам ЭП на примерах кольцевых силикатов берилл, кордиерит, диоптаз, турмалин.
3. Исследование микроизоморфизма по картам ЭП: датолит, бериллы.
4. Оценка эффективных зарядов, определение степени ионности-ковалентности связи; эффективные радиусы, сравнение с классическими радиусами Шеннона-Прюитта.
5. Влияние кристаллического поля лигандов на перераспределение 3d электронов атомов, симметрия полей.
6. Мультипольная ЭП: основное выражение, выбор кординатных систем, задание форм-факторов, параметр каппа и заряды на атомах, примеры расчетов ($LiFePO_4$, данбурит, топаз, фенакит, датолит), особенности карт.
7. Связь орбитальных заселенностей с антиферромагнитными свойствами минералов азурита, диоптаза и эсколаита, черно-белые группы симметрии.
8. Связь высокой твердости и особенностей химической связи с определением заселенностей орбиталей по результатам мультипольного уточнения; принципиально новые полупроводники на основеZn-ультрамаринов.
9. Определение химической связи между атомами через топологию ρ (бассейны атомов, линии связи, точки перегиба), градиент плотности и значения в критических точках λ_1, λ_2, λ_3, закрыто-оболочечные (ионные) и разделенные (ковалентные) взаимодействия по

Бейдеру.

10. Связь потенциальной и кинетической энергий в Лапласиане от ρ и характеристики ионности-ковалентности связи. Примеры для природных соединений, ELF-расчеты.

Форма промежуточной аттестации – экзамен

Краткое содержание дисциплины (аннотация)

Распределение электронной плотности, то есть полную информацию о кристалле, возможно получить напрямую в теоретическом расчете лишь через приближения, в силу этого возможность знать распределение электронной плотности из эксперимента является чрезвычайно важным независимым способом. В курсе разбираются результаты подобных исследований минералов: силикатов, оксидов группы шпинелей и других минералов методом деформационной плотности и мультипольной. Последняя позволяет точно определять эффективные заряды атомов через установление перетока зарядов в каппа-технике в расчете по экспериментлаьным данным, и дать ответы на фундаментальный вопрос кристаллохимии о степени ионности-ковалентности связи. Установление заселенностей орбиталей 3d-электронов позволяет объяснять свойства кристаллов: аномальную твердость, а также антиферромагнитные свойства.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов (трудоемкость в часах)				Формы текущего контроля успеваемости *(по неделям семестра)* Форма промежуточной аттестации *(по семестрам)*
				лекции	семи-нары	практ. заня-тия, лаб. работы	самост. работа	
1	Два подхода к исследо-ванию электронной плотности: теорети-ческий квантовохими-ческий и эксперимен-тальный дифракции-онный; вывод уравнения Шредингера для одномерного случая; орбитали и правила перекрывания, валентные и основные электроны	9	1	2				
2	Правила Гиллеспи, платоновы тела, молекулы N_2, H_2O, NaCl, алмаз и кремний.		2		2			
3	Основополагающие уравнения расчета электронной плот-ности по дифракци-онным данным, вы-ражение структурного фактора, трансформа-ция Фурье		3	2				
4	Кривые атомного рассеяния, типы рядов Фурье и деформации-онная плотность, критерий Коппенса для топаза, перовскитов.		4		2		1	

5	Требования к эксперименту. Поправки в интен-сивности в прецизи-онном анализе, уровень показателей уточнения, примеры силикатов.		5		2		1	
6	Рассмотрение истории результатов для силикатов. Берилл, кордиерит, диоптаз – пики связей Si-O, Al-O, Be-O , особенности связей в различных кольцах.		6		2		1	
7	Турмалин и топаз, влияние симметрии и типа радикала, полярность ЭП в турмалине. Датолит и микроизоморфизм Fe, семейство структур, микроизоморфизм бериллов.		7		2		1	
8	Определение зарядов на атомах, степень ионности связей по зарядам и пикам, общие выводы по силикатам		8	1	1		1	
9	Теория кристалли-ческого поля лигандов - общие положения; кубический тетраэдр: шпинели –герцинит, магнетит, силикатные.		9		2		1	
10	Тригональная и тетрагональная симметрия поля: пирит, диоптаз, фосфат лития. Полуторные окислы с Ti,V,Fe,Cr.		10		2		1	
11	Мультипольный подход и его реалии- зация в структурных комплексах. Общие формулы.		11	2			1	
12	Примеры мультипо-льных уточнений диоптаза, азурита, антиферромагнитные свойства как результат заселенности орбита-лей и магнитные		12		2		1	

	группы							
13	Примеры мультипо-льных уточнений эсколаита, ультама-рина Zn. Аномальная твердость минералов и заселенности орби-талей. Сопоставление спиновой и ЭП для эсколаита.		13		2			
14	Топологический анализ ЭП Бейдера. Основные положения, критич-еские точки. Резуль-таты для датолита, полевых шпатов, кла-стеров силикатов.ELF-функции		14	1	1		1	
	Промежуточная аттестация							ЗАЧЕТ
				∑8 ч	∑18 ч		∑10	

Содержание разделов дисциплины

Основные представления о строении атома и химической связи: эволюция представлений о строении атома от Бора до современного квантовохимического, принцип Гейзенберга, основы вывода волнового уравнения Шредингера, радиальные волновые функции и их связь с плотностью заряда, формы орбиталей s, p, d.

Различные типы перекрывания орбиталей, правила перекрывания, σ и π-связи, одинарные и кратные связи, остовные и валентные электроны.

Химические связи в молекулах N_2, Cl_2, HCl; H_2O, CO_3-треугольник и $[SiO_4]$-тетраэдр, понятие о sp^2- и sp^3-гибридизации; правила Гиллеспи.

Основные принципы квантово-химического подхода: потенциалы взаимодействий электронов и ядер, одноэлектронное приближение, представление о методе Хартри-Фока, примеры карт электронных плотностей H_2O, N_2 и др. из теоретических расчетов

Определение химической связи из экспериментальной электронной плотности и характеристики связи по картам ЭП. Выражения электронной плотности через ряд Фурье, двоякое выражение структурного фактора, формулы преобразования Фурье.

Исторические сведения об экспериментальном исследовании ЭП и первые экспериментальные карты ЭП (алмаз, кремний). Оценочный критерий Коппенса. Понятие деформационной ЭП.

Требования к эксперименту: выражение F_{hkl} и необходимые поправки в экспериментальные интенсивности I(hkl) в прецизионном эксперименте приготовление образцов, проведение измерений, расчеты и критерии R_{int}, GOF и R, Rw, S; весовые схемы, критерий Абрахамса; примеры параметров экспериментов для берилла, кордиерита, диоптаза, турмалина, топаза;

Типы функций, рассчитываемых при исследованиях (полная, деформационная, валентная плотности, полный и деформационный потенциал, Лапласиан от ρ, мультипольная плотность); расчет карт ошибок и средние величины погрешностей на связях и атомах.

Характеристики химических связей на примерах исследований силикатов:
анализ литературных данных по картам электронных плотностей для силикатов с начала исследований;
берилл, кордиерит, диоптаз, турмалин, топаз, датолит:
sp^3-гибридизация в SiO_4-тетраэдре из карт δρ,

влияние замещений катионов в одинаковых структурных единицах на перераспределение δρ, накопление ЭП на мостиковых атомах O,
тип симметрии Si-O-кольца и его влияние на распределение ЭП;
различие электроотрицательностей и электронного строения в рядах Be, B, Al, Si и его проявление на экспериментальных картах (положение и величины пиков),
определение степени ионности связи из смещения пиков, выражение для расчета;
напряженность связей, проявление мостиков ЭП как π-компоненты, d-орбитали атома Si в связи.
Исследование водородных связей из карт δρ в берилле, диоптазе, турмалине, датолите: Величина пика на связи O-H, определение его центра тяжести (положения электрона) и положения протона из данных нейтронографии, ЭП молекулы вода, включая неподеленные пары, бифуркированная связь в датолите

Изоморфизм и микроизоморфизм из ЭП, берилл-изумруд-аквамарин, датолит, рубин: Принцип определения положения примеси в структурах, критерии определения позиции и величины примесей из карт, достижимый уровень и погрешности определения, зависимость результата от структурных и экспериментальных данных.

Принцип определения эффективного заряда атома в кристалле из валентной плотности и проблема области атома; применение эффективных зарядов для оценки степени ионности-ковалентности связи; общие выводы по исследованию электронной плотности на примере силикатов; эффективные радиусы из электростатического потенциала, сравнение с классическими радиусами Шеннона-Прюитта.

Представление о недостижимости теоретических валентных состояний атомов в кристалле, оценки реальных зарядов на атомах в кристаллах из современных определений и степени ионности связи Si-O как 33%.

Влияние кристаллического поля на перераспределение 3d электронов атомов, кубическое поле тетраэдра и октаэдра, примеры шпинелей (силикатные, герцинит, магнетит). Сопоставление ЭП магнетита и расчета кластеров [Fe_2O_{10}].

Гексагональное искажение поля лигандов октаэдра: пример FeS_2 пирит, кордиерит. Низкосимметричное кристаллическое поле ($LiFePO_4$) и тетрагональное поле диоптаза, трактовка с аппроксимацией более высокой симметрии, эффект Яна-Теллера на примере диоптаза и азурита из карт δρ.
Полуторные окислы и электронная плотность в них при гексагональном искажении октаэдрического поля:Ti_2O_3, V_2O_3, Fe_2O_3.

Метод псевдоатома (мультипольная ЭП)

Мультипольная ЭП в модели Хиршфельда и Хансена-Коппенса:
основное выражение, выбор кординатных систем, задание форм-факторов, параметр каппа и его роль в модели как характеристики сжатия-расширения оболочек, примеры расчетов ($LiFePO_4$, данбурит, топаз, фенакит, датолит), особенности карт.
Мультипольная плотность, заряды на атомах, заселенности орбиталей для структур азурита, диоптаза и эсколаита. Рассмотрение карт в сопоставлении с деформационной плотностью, сравнение зарядов на атомах, связь орбитальных заселенностей с антиферромагнитными свойствами трех минералов, возможные черно-белые группы симметрии.

Zn-ультрамарин в высокоугловой модели и мультипольной; связь высокой твердости и особенностей химической связи с определением заселенностей орбиталей по результатам мультипольного уточнения. Принципиально новые полупроводники на основе ультрамаринов.

Топологические подходы Р.Бейдера:
определение химической связи между атомами через топологию ρ (бассейны атомов, линии связи, точки перегиба), градиент плотности и значения в критических точках λ_1, λ_2, λ_3, уравнение Лапласиана от ρ, закрыто оболочечные (ионные) и разделенные (ковалентные) взаимодействия по Бейдеру и знак и величина Лапласиана от ρ в критических точках λ_1, λ_2, λ_3. Связь потенциальной и кинетической энергий в Лапласиане от ρ и характеристики ионности-ковалентности связи.
Примеры расчетов Лапласиана от ρ в силикатах (топаз, фенакит, молекулы $H_nSi_mO_l$ с различными координационными числами кремния в квантовохимических расчетах), неоднозначность теории Бейдера.
Понятие о спиновой и импульсной плотности.
Ознакомление с расчетами на компьютере.

Рекомендуемые образовательные технологии
Используются презентации с графикой – карты электронных плотностей из оригинальных публикаций, собственных и зарубежных, с демонстрацией на экран и подробным анализом, компьютерные рисунки и презентации. Предлагается чтение оригинальных публикаций, а также учебников и монографий по теме курса.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.
Текущий контроль осуществляется путем непосредственного контакта преподавателя с каждым студентом во время семинарских и индивидуальных занятий и устной проверки усвоения материала
Контрольные вопросы по курсу для текущего контроля

1.Представление о химической связи: типы перекрывания орбиталей, правила перекрывания, σ и π-взаимодействия
2.Химическая связь из экспериментальной электронной плотности и ее характеристики по картам ЭП на примерах кольцевых силикатов берилл, кордиерит, диоптаз, турмалин.
3. Исследование микроизоморфизма по картам ЭП: датолит, бериллы.
4. Оценка эффективных зарядов, определение степени ионности-ковалентности связи; эффективные радиусы, сравнение с классическими радиусами Шеннона-Прюитта.
5. Влияние кристаллического поля лигандов на перераспределение 3d электронов атомов, симметрия полей.
6. Мультипольная ЭП: основное выражение, выбор координатных систем, задание форм-факторов, параметр каппа и заряды на атомах, примеры расчетов ($LiFePO_4$, данбурит, топаз, фенакит, датолит), особенности карт.
7. Связь орбитальных заселенностей с антиферромагнитными свойствами минералов азурита, диоптаза и эсколаита, черно-белые группы симметрии.
8. Связь высокой твердости и особенностей химической связи с определением заселенностей орбиталей по результатам мультипольного уточнения; принципиально новые полупроводники на основеZn-ультрамаринов.
9. Определение химической связи между атомами через топологию ρ (бассейны атомов, линии связи, точки перегиба), градиент плотности и значения в критических точках λ_1, λ_2, λ_3, закрыто-оболочечные (ионные) и разделенные (ковалентные) взаимодействия по Бейдеру.
10. Связь потенциальной и кинетической энергий в Лапласиане от ρ и характеристики ионности-ковалентности связи. Примеры для природных соединений, ELF-расчеты.

Домашние задания для самостоятельной подготовки студентов.
Чтение оригинальных статей

8. Ресурсное обеспечение:
А) Перечень основной и дополнительной литературы
Основная литература
1.А.С. Марфунин ”Введение в физику минералов”, М, Недра,1974.
2.В.С.Урусов ”Теоретическая кристаллохимия” М, МГУ,1987.

Дополнительная литература
1. У.Файф “Введение в геохимию твердого тела”, М., Мир, 1967.
2. Р.Гиллеспи “Геометрия молекул”, М, Мир, 1975.
3.Дж. Кемпбелл “Современная общая химия”,т.1, М.Мир, 1975.
4. Л. Полинг”Природа химической связи”, М, Госхимиздат,1947.
5.Г.Пиментел, Р.Спратли ”Как квантовая механика объясняет химическую связь” М, Мир, 1973.

6.Итоги науки и техники, сер.Кристаллохимия, т.20, Электронная кристаллохимия. М., 1986, изд.ВИНИТИ
7.Итоги науки и техники, сер.Кристаллохимия, т.27, Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М., 1993, изд.ВИНИТИ
8.Gibbs G.V., Hill F.C., Boisen M.B. Jr., Phys. Chem. Min. 24, (1997) p.167-178.
9.Белоконева Е.Л. Успехи химии, 68, (4). 1999, с.331-348.
10.Gibbs G.V., Cox D.F., Rosso K.M., Kirfel A., et al // Phys/.Chem. Miner. 2005.V.32,P.114 (Bond crutucal points …for earth minerals)
11.Kirfel A., Krane H.-G., Blaha P., Scgwarz K., Lippman T. // Acta Cryst. 2001. A57. P.663 (stichovire –synchrotron data)
12.Kirfel A., Gibbs G.V.// Phys. Chem. Miner. 2000. V.27. P.270 (ED in zeolites natrolite, mesolite, scolecite)
13. Kirfel A., Lippman T., Blaha P, Schwarz K. et al //Phys. Chem .Miner. 2005. V.32. P.301 (ED and BCP in frosterite)
14.Koritsansky T., Coppens Ph. // Chem Rev. 2001. V.101. P.1583. (Chemival application to ED)
15. В.Г.Цирельсон “Квантовая химия, молекулы, молекулярные системы и твердые тела ” Учебное пособие. М., Изд. «Бином», 2-10 г. 495 с.
Обзорная статья (11) имеется на кафедре в количестве 5 экземпляров, и в библиотеке факультета.
В) Профессиональная база данных ICSD
Г) Программное обеспечение и Интернет-ресурсы
Д) Материально-техническое обеспечение дисциплины
Занятия проводятся в специализированной аудитории кафедры, где имеется возможность демонстрации рисунков на экран через проектор для рисунков и слайдов, имеется компьютер для презентаций и программного использования.
9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватель – Белоконева Е.Л.

11. Автор-составитель программы

Геологический ф-т	профессор	Е.Л.Белоконева
(место работы)	(занимаемая должность)	(инициалы, фамилия)

Рабочий телефон:8-495-939-49-26, мобильный +7(926) 839-25-22, e-mail: elbel@geol.msu.ru