

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о. декана химического факультета,
Чл.-корр. РАН, профессор



/С.Н. Калмыков/

«30» августа 2019 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

**Рентгеновская дифракция и электронная микроскопия
для исследования неорганических соединений**

Уровень высшего образования:
Магистратура

Направление подготовки (специальность):

04.04.01 Химия

Направленность (профиль) ОПОП:

Неорганическая химия

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методической комиссией факультета
(протокол №3 от 13.05.2019)

Москва 2019

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 04.04.01 «Химия» (программа магистратуры) в редакции приказа МГУ от 30 августа 2019 г., №1033.

Год (годы) приема на обучение 2019/2020, 2020/2021

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников). Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП (в форме компетенция – индикатор - ЗУВ) указано в Общей характеристике ОПОП..

Компетенция	Индикатор достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
СПК-5.М Способен обоснованно выбирать и применять современные методы исследования состава, структуры и свойств неорганических веществ и материалов, знание теоретических основ этих методов и основных принципов работы приборов для выбора параметров проведения эксперимента, обработки и интерпретации полученных результатов	СПК-5.М.1 Предлагает методы исследования состава, структуры и свойств неорганических веществ и материалов, адекватные поставленной задаче	Знать теоретические основы, практические и методологические особенности методов исследования неорганических веществ. Уметь выбрать условия проведения исследования исходя из методологических особенностей метода, подготовить образец к анализу. Владеть программным обеспечением методов исследования.

3. Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетные единицы, всего 108 часов, из которых 78 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (19 часов занятия лекционного типа, 57 часов – занятия семинарского типа, 2 часа – промежуточный контроль успеваемости), 30 часов составляет самостоятельная работа студента.

4. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия. Требуется освоение дисциплин «Неорганическая химия», «Математический анализ», «Уравнения математической физики», «Общая физика», «Основы квантовой механики», «Элементы строения вещества», «Физическая химия», «Кристаллохимия», «Фундаментальные основы неорганического синтеза» в объеме, преподаваемом на Химическом факультете МГУ.

Обучающийся должен

Знать: химические свойства неорганических соединений и основные закономерности в их изменении, основы математического анализа, дифференциальные уравнения, уравнения математической физики, основные законы физики, основные операторы физических величин, основы учения о фазовых равновесиях, основные подходы к описанию строения вещества.

Уметь: применять знания вышеуказанных разделов для описания химических объектов и их взаимодействий.

Владеть: современными представлениями о строении вещества и факторах, влияющих на возможность протекания химических реакций.

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля),	Всего	В том числе	
		Контактная работа (работа во взаимодейст-	Самостоятельная рабо-

форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	(часы)	виз с преподавателем), часы					та обучающегося, часы			
		из них					из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение контроля успеваемости	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего
Теоретические основы рентгеновской дифракции.	14	3	9				12	2		2
Методы порошковой рентгеновской дифракции.	16	3	9				12	4		4
Рентгеноструктурный анализ.	16	3	9				12	4		4
Растровая электронная микроскопия	15	3	10				13	2		2
Рентгеноспектральный микроанализ	15	3	10				13	2		2
Просвечивающая электронная микроскопия	16	4	10				14	2		2
Промежуточная аттестация <i>зачет</i>	16					2	2			14
Итого	108	19	57			2	78	16		30

Содержанием тем:

Теоретические основы рентгеновской дифракции. Основы кристаллохимии. Симметрия кристаллов. Рентгеновское излучение и его взаимодействие с веществом. Основы кинематической теории дифракции. Дифракция на реальных системах. Теоретическая дифрактограмма. Влияние микроструктуры образца на вид дифрактограмм. Текстурирование.

Методы порошковой рентгеновской дифракции. Техника дифракционного эксперимента. Общий вид дифрактограммы. Профильный анализ. Рентгенофазовый анализ. Базы данных ICDD. Применение порошковой дифракции. Количественный фазовый анализ.

Рентгеноструктурный анализ. Индексирование дифрактограмм. Симметрия обратного пространства. Взаимосвязь дифрактограммы и кристаллической структуры соединения. Методы решения структур по порошковым дифракционным данным. Уточнение кристаллических структур. Метод Ритвельда.

Растровая электронная микроскопия Физические основы метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). Природа аналитического сигнала в электронном микроскопе, электронный спектр, типология рассеянных электронов. Основные виды контраста. Электронные

источники, линзы. Дилемма размера и тока зонда. Разрешение метода (латеральное и по глубине). Практические аспекты растровой электронной микроскопии. Особенности электронных изображений и артефакты. Новые направления в методе РЭМ. Набор типичных задач, решаемых методом РЭМ. Ограничения метода РЭМ.

Рентгеноспектральный микро-анализ Природа и характеристики рентгеновского излучения в электронном микроскопе. Принципиальное приборное оформление; два варианта регистрации спектров – энергодисперсионная спектроскопия (EDX) и спектроскопия с волновой дисперсией (WDX), сравнение двух методик. Качественный и количественный анализ. Аналитические характеристики метода РСМА: точность, чувствительность, селективность, локальность, разрешение по глубине. Методические аспекты количественного РСМА. Математические процедуры определения состава образцов исходя из спектров.

Просвечивающая электронная микроскопия Типы контрастов: абсорбционный, дифракционный и фазовый. Электронная дифракция. Геометрия электронограммы, расчет межплоскостных расстояний, индицирование. Сравнение электронной и рентгеновской дифракции: новые возможности, усложнение дифракционной картины (понятие о двойной дифракции и динамических эффектах).

Дифракционный контраст. Темнопольное и светлопольное изображения. Изображения дефектов кристаллического строения материалов: дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен, пор, включений и выделений вторых фаз.

Фазовый контраст и электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР, или HRTEM). Разрешение кристаллической решетки. Сопоставление ЭМВР и процедуры рентгеноструктурного анализа. Понятие о передаточной функции микроскопа. Периодичность контраста как функция дефокуса.

Методы подготовки образцов для ПЭМ.

Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Сканирующая (растровая) просвечивающая электронная микроскопия - СПЭМ. Рентгеноспектральный микроанализ (EDX) на просвечивающем электронном микроскопе: новые возможности, ограничения.

Спектроскопия электронных потерь (EELS) – физические основы, возможности; сравнение с родственными методами (фотоэлектронная и УФ-спектроскопия).

6. Образовательные технологии:

- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

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

Курс имеет электронную версию для презентации. Лекции читаются с использованием современных мультимедийных возможностей и проекционного оборудования. Занятия могут проходить на русском или английском языках. Для самоподготовки предлагается список вопросов по каждой теме, контрольные задания и перечень вопросов к зачету.

8. Ресурсное обеспечение:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Со всех компьютеров МГУ организован доступ к полным текстам научных журналов и книг на русском и иностранных языках. Доступ открыт по IP-адресам, логин и пароль не требуются: <http://nbmgu.ru/>

Основная литература

1. А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч, пер. с англ. Москва. Мир. 1988
2. Л.М. Ковба, В.К. Трунов «Рентгенофазовый анализ». Москва. Изд. МГУ. 1976.
3. Д. Брандон, У. Каплан. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004.
4. Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
5. П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. МФТИ (ГУ) ФГБОУ ВПО Москва, 2011. — 152 с

Дополнительная литература

1. V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer, 2009.
2. "The Rietveld method" (Edited by R.A.Young).
3. G.E. Bacon. Neutron diffraction. Clarendon Press, 1975
4. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)
5. V.D. Scott, G. Love. Quantitative electron-probe microanalysis. - Ellis Horwood Ltd., 1983.
6. D.B. Williams, C.B. Carter. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. In 4 Books – Plenum Press: New York & London, 1996.
7. R.A. Young (Ed.). The Rietveld method. Oxford University Press, 1993.
8. W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher (Eds.). Structure Determination from Powder Diffraction Data. Oxford University Press, 2006.
9. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968.
10. Д. Синдо, Т. Оикава. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006.
11. А.В. Гаршев, В.И. Путляев. Исследование материалов методами растровой электронной микроскопии. Методическая разработка к курсу дистанционного образования. Москва, 2008.

- Материально-техническое обеспечение: лекционные занятия проводятся в обычной аудитории, оснащенной доской и мелом (маркерами), на практических используются электронная база данных ICDD PDF-2, электронная база данных <https://www.xraysonweb.ru>, электронная база данных www.ccp14.ac.uk

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели: Чижов Павел Сергеевич, к.х.н., научный сотрудник; Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доцент; Гаршев Алексей Викторович, к.х.н., ведущий научный сотрудник; Розова Марина Геннадьевна, к.х.н., доцент; Антипов Евгений Викторович, д.х.н., член-корр. РАН, профессор.

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации - зачета. На зачете проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.2.

Вопросы для самостоятельной работы и подготовки к зачету:

Раздел 1. Рентгеновская дифракция.

1. Рентгеновское излучение (РИ) и его взаимодействие с веществом. Томсоновское и комптоновское рассеяние, фотоэффект. Понятие дифракции РИ. Взаимосвязь амплитуды рассеянного излучения с электронной плотностью системы-рассеивателя.
2. Закон Брегга-Вульфа в векторной и скалярной формах. Трансляционная симметрия и ее влияние на характер дифракции РИ. Сфера Эвальда. Взаимосвязь симметрии в прямом и обратном пространстве. Закон Фриделя. Лауэкласс кристалла. Понятие о систематических погасаниях.
3. Кинематическая теория дифракции. Дифракция на кристалле как на системе атомов. Структурная амплитуда. Заселенность, параметры атомного смещения. Аномальное рассеяние.
4. Дифракция на поликристаллическом образце. Формирование порошковой дифрактограммы. Фактор повторяемости. LPG-фактор.
5. Основные геометрии съемки в порошковой дифракции. Источники РИ, основные типы точечных и координатных детекторов РИ. Выбор условий эксперимента, подготовка проб.
6. Профильный анализ как вариационная задача. Основные виды профильных функций. Зависимость Кальотти. Методы описания фона. Нелинейный МНК.
7. Качественный рентгенофазовый анализ. Основные принципы, базы данных ICDD. Количественный рентгенофазовый анализ.
8. Индексирование порошковых дифрактограмм. Автоматическое и ручное индексирование, уточнение параметров ячейки (МНК).
9. Решение структур по порошковым дифракционным данным. Функция Паттерсона, прямые методы, charge-flipping.
10. Метод Ритвельда. Математические основы. Порядок уточнения отдельных переменных. Учет текстурирования.

Раздел 2. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.

1. Какие виды электромагнитного излучения возникают при взаимодействии электронов с веществом?
2. Почему латеральное разрешение рентгеноспектрального анализа в просвечивающем микроскопе выше, чем разрешение при анализе в растровом микроскопе? Какие факторы определяют пространственное разрешение РЭМ и РСМА?

3. Какие электроны называются вторичными, а какие обратно рассеянными? Как зависит коэффициент вторичной эмиссии δ от атомного номера Z ?
4. Сравните латеральные изображения полученные регистрацией обратно отраженных и вторичных электронов в растровом микроскопе.
5. Объясните, почему значение коэффициента отражения электронов η практически не зависит от энергии падающих электронов.
6. Предположите, как изменится распределение интенсивности потока вторичных электронов при изменении угла падения первичного пучка электронов.
7. Вследствие каких взаимодействий происходит возбуждение фононов и плазмонов? Как эти взаимодействия повлияют на энергию первичного пучка электронов?
8. Природа и типы контраста в РЭМ.
9. По какой причине нельзя использовать детектор Эверхарта-Торнли, но можно использовать твердотельный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов в случае анализа образцов в режиме низкого вакуума?
10. Какие конструктивные особенности растрового микроскопа позволяют использовать полупроводниковые твердотельные детекторы для регистрации вторичных электронов?
11. Как изменится глубина фокуса при уменьшении рабочего расстояния - WD?
12. Вследствие какого типа взаимодействия возникает непрерывное рентгеновское излучение?
13. Какие элементы трудно различить при использовании энергодисперсионного РСМА?
14. Принцип количественного анализа в РСМА. Назовите основные поправки, вводимые в методе ZAF-коррекции, и объясните их физический смысл. Какая из поправок вносит наибольший вклад?
15. Каковы должны быть условия РСМА-эксперимента для получения максимального разрешения при качественном анализе? максимальной точности при количественном анализе?
16. Объяснить смысл всех строк и значений в файле выдачи результатов количественного анализа.
17. Различаются ли требования к образцу в РСМА с волновой дисперсией и энергодисперсионном варианте?
18. По какой причине анализ волновым спектрометром целесообразно осуществлять только с полированных образцов?
19. Какой из кристаллов-анализаторов лучше выбрать для анализа содержания бария по $L\alpha_1$ линии с энергией 4466,26 кэВ?
20. Можно ли проводить анализ элементного состава образца, содержащего оксид титана и оксид бария с использованием энергодисперсионного детектора (энергии электронных переходов можно узнать на сайте http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html)?
21. РСМА по какой спектральной линии меди позволит достигнуть наилучшего пространственного разрешения при ускоряющем напряжении 30 кВ (параметры меди - http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Cu_Web_data.htm)?
22. Назовите причины по которым некорректно проводить РСМА углерода в чугунах?
23. Могут ли в спектре образца присутствовать линии $K\beta$ без соответствующих этому же элементу линий $K\alpha$ и наоборот $K\alpha$ без $K\beta$?

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения
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

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
Знать теоретические основы, практические и методологические особенности методов исследования неорганических веществ.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
Уметь выбрать условия проведения исследования исходя из методологических особенностей метода, подготовить образец к анализу.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете
Владеть программным обеспечением методов исследования.	мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на зачете