

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Декан Геологического
факультета
академик

_____ /Д.Ю.Пуцаровский/
«__» _____ 20__ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
5 семестр

Автор-составитель: Д.Ю. Пуцаровский

Уровень высшего образования:
Бакалавриат

Направление подготовки:
05.03.01 Геология

Направленность (профиль) ОПОП:
Геохимия

Форма обучения:

Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методическим Советом Геологического факультета
(протокол № _____, _____)

Москва 20__

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) приема на обучение – 2017.

Цель и задачи дисциплины

Цели: изучение физических основ дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и математического аппарата, используемого для описания этого явления, а также практических приемов, необходимых для получения кристаллографических характеристик, данных о составе минералов и диагностики их важнейших групп

Задачи:

- введение в методы рентгеноструктурного анализа поликристаллических и монокристалльных образцов и теорию рассеяния рентгеновских лучей кристаллом;
- изучение модели дифракции на основе концепции обратной решетки;
- овладение практическими приемами изучения состава и структуры различных минералов с использованием порошковой рентгенографии;
- освоение методов определения пространственных групп и параметров ячейки на основе рентгендифракционных спектров;
- овладение приемами определения пространственных групп на основе трехмерных наборов рефлексов, полученных на современных дифрактометрах;
- изучение структурных принципов и опыта использования рентгеновских методов для диагностики глинистых минералов;
- изучение основ сканирующей электронной микроскопии и сопряженных методов, применяемых для локального исследования вещества.

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, профессиональный цикл, профессиональные дисциплины по выбору, курс – III, семестр – 5.

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

освоение дисциплин Высшая математика, Информатика, Физика, Химия общая, Рентгенография минералов

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

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины (модуля):

ОПК-1.Б Способность осознавать социальную значимость своей будущей профессии, владение высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-1.Б Способность самостоятельно осуществлять сбор геологической информации, использовать в научно-исследовательской деятельности навыки полевых/лабораторных исследований (в соответствии с профилем подготовки) (формируется частично),

ПК-2.Б Способность использовать знание теоретических основ фундаментальных геологических дисциплин при решении научно-исследовательских задач профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-5.Б Способность применять на практике методы сбора, обработки, анализа и обобщения геологической информации (формируется частично),

ПК-8.Б Готовность к работе на современных полевых/лабораторных приборах, установках и оборудовании в соответствии с профилем подготовки (формируется частично)

ПК-15.Б Способность организовывать мероприятия, направленные на соблюдение правил по охране труда и контроль за соблюдением правил техники безопасности (формируется частично)

СПК-1.Б Способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации в области наук геохимического цикла (формируется частично).

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):

знать: физические основы дифракции рентгеновских лучей в кристаллах: рассеяния поляризованных рентгеновских лучей электроном, атомом и кристаллом, а также математический аппарат, применяемый для описания этих явлений.

уметь: на основе результатов рентгеновской съемки кристаллов определять параметры, тип и пространственную группу элементарной ячейки, моделировать теоретический рентгенодифракционный спектр кристалла, готовить образцы для электронно-зондового анализа и диагностики глинистых минералов.

владеть: теоретическими основами и практическими навыками по использованию порошковых рентгенодифракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов

4. Формат обучения – лекционные и семинарские занятия

5. Объем дисциплины (модуля) Общая трудоемкость: 8 зачетных единиц, 288 академических часов, 3 часа в неделю (5 семестр), 3 часа в неделю (6 семестр), 4 часа в неделю (8 семестр), в том числе в 5 семестре **48** академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (**24** часов – занятия лекционного типа, **24** часов – занятия семинарского типа, **60** академических часа на самостоятельную работу обучающихся. Форма промежуточной аттестации – зачет

6. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Первая часть курса (5 семестр) “Рентгеноструктурный анализ” включает следующие основные разделы:

- физические и кристаллографические принципы теории рассеяния рентгеновских лучей кристаллами;
- основные положения концепции обратной решетки и ее применение для интерпретации дифракции электромагнитных волн в кристаллах;
- знакомство с методами решения типовых рентгенографических задач и используемой с этой целью аппаратурой;
- изучение практических приемов прецизионных определений параметров элементарных ячеек и их изменений в зависимости от состава кристаллов и физико-химических условий кристаллогенезиса.
- основные приемы при исследовании структурных особенностей и диагностики глинистых минералов;
- электронно-зондовый анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы * <i>(виды самостоятельной работы – эссе, реферат, контрольная работа и пр. – указываются при необходимости)</i>
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Занятия лабораторного типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Введение.		2		1		
Рассеяние рентгеновских лучей		3		6	3 сдача расчетных работ	
Понятие обратной решетки		4		2	10 сдача расчетных работ	
Вывод формул для расчета параметров ячейки для кристаллов низшей категории		2		1	6 сдача расчетных работ	
Закономерные погасания рефлексов.		4		2	4 сдача расчетных работ	
Подходы к решению задач в процессе рентгенографического исследования минералов		2		1	6 сдача расчетных работ	
Расчет теоретического рентгendifракционного спектра		1		2	10 сдача расчетных работ	
Методы рентгеновской съемки кристаллов при высоких температурах и давлениях		2		4	4 сдача расчетных работ	
Рентгеновские методы для исследования состава и структуры глинистых минералов		2		4	4 сдача расчетных работ	
Основы электронно-зондового анализа кристаллов		2		1	10 сдача расчетных работ	
ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ					ЗАЧЕТ	
ВСЕГО	108			48	60	

Содержание разделов дисциплины:

Введение.

Проблематика современных исследований минералов рентгенографическими методами.

Рассеяние рентгеновских лучей.

Волновые и материальные свойства фотонов электромагнитного излучения. Преломление, отражение и дифракция – следствие волновых свойств фотонов. Когерентное рассеяние – результат упругого столкновения фотонов с электронами (брэгговские рефлексы).

Некогерентное рассеяние (эффект Комптона) – результат неупругого столкновения фотонов с электронами. Изменение длины волны при неупругом рассеянии рентгеновских лучей в зависимости от угла рассеяния. Вероятность эффекта Комптона в зависимости от энергии X-лучей. Учет этого эффекта в прецизионном РСА для локализации электронов. Тепловые колебания атомов, порождающие фононы акустических волн. Энергия фононов. Взаимодействие X-квантов с фононами

Диффузное рассеяние при исследовании структурных дефектов. Диффузное рассеяние и структурная разупорядоченность (нарушение симметрии кристалла). Ослабление фона на отфильтрованном излучении.

Рассеяние электроном поляризованного излучения. Рассеяние электроном неполяризованного излучения. Поляризационный фактор. Рассеяние рентгеновских лучей атомом. Атомный фактор рассеяния. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом. Структурная амплитуда. Фаза волны, рассеянной элементарной ячейкой. Понятие обратной решетки. Вывод квадратичных формул для кристаллов средней и низшей категории. Модель дифракции с использованием представлений о сфере Эвальда. Фактор Лоренца. Фактор повторяемости. Рассеяние рентгеновских лучей системой атомов. Закономерные погасания рефлексов. Вывод правил погасаний для разных типов ячеек и элементов симметрии. Определение пространственных групп. Неоднозначность, связанная с законом Фриделя.

Влияние температуры на интенсивность брэгговских отражений. Сопоставление теоретического и экспериментального рентгендифракционного спектра (на примере флюорита).

Подходы к решению задач в процессе рентгенографического исследования минералов.

Применение рентгенографии для исследования микронапряжений в кристаллах и определения размеров частиц в образце. Интегральная ширина пика, поправка на междублетное расщепление.

Методы рентгеновской съемки кристаллов при высоких температурах и давлениях.

Высокотемпературная камера Гинье: оптическая схема, расчет спектра. Порошковая камера сверхвысоких давлений. Современные проблемы кристаллохимии и рентгенографии высоких давлений и температур.

Прецизионное определение параметров элементарных ячеек. Причины небольших изменений параметров элементарной ячейки. Влияние примесей на изменение параметров. Установление связи параметр - состав. Зависимость изменения параметров ячейки от условий кристаллизации. Линейный регрессионный анализ изменений параметров.

Ошибки метода и способы получения точных значений параметров элементарной ячейки. Рекомендации по выбору максимумов для определения линейных и угловых параметров ячейки различной симметрии. Контроль надежности индцирования порошкограмм по Де-Вольфу.

Определение состава и структурных особенностей минералов по рентгенографическим данным (отношение S/As в арсенопирите и его типоморфная роль; оценка содержания различных металлов в пирротине; изоморфизм в кварце и его петрогенетическое значение и др.).

Принципы классификации и диагностики глинистых минералов.

Структурные принципы глинистых минералов. Их место в общей минералогической систематике. Особенности строения минералов типа 1:1 и 2:1, величина и локализация заряда слоя, состав поглощенного комплекса.

Аппаратурные особенности при рентгеновской съемке глинистых минералов с использованием рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV. Методические подходы к пробоподготовке для решения различных задач по структурной характеристике глинистых минералов.

Особенности строения различных групп глинистых минералов и принципы их исследования методами рентгеновской дифракции (группа каолинит-серпентина, истинных слюд, слюд с дефицитом межслоя, смектитов, вермикулитов, палыгорскит-сепиолита, смешанослойных минералов).

Представления о степени порядка в наложении слоев и в составе слоя глинистых минералов. Применение метода инфракрасной спектроскопии для анализа состава слоя. Принципы идентификации минералов подгруппы каолинита (каолинит-диксит-накрит), слюдистых минералов (мусковит-селадонит-глауконит и др.). Определение взаимного сдвига и разворота слоев в структурах минералов подгруппы каолинита и анализ степени их упорядочения на основе результатов использования рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии.

Принципы детальной классификации минералов группы смектита. Распределение заряда пакета между октаэдрическими и тетраэдрическими слоями, и применение специальных методических приемов для этих исследований.

Распределение вакансий в составе октаэдрических сеток по цис- и транс-мотиву, применение методов термического анализа для идентификации цис- и транс-вакантных минералов групп слюд и смектитов.

Сканирующая электронная микроскопия и сопряженные методы локального исследования вещества.

Устройство сканирующего электронного микроскопа, принципы получения и интерпретации электронных изображений во вторичных и отраженных электронах. Вторичное электромагнитное излучение, его возникновение и использование в электронной микроскопии.

Основы электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Волновой дифракционный и энергодисперсионный методы РСМА: принципы, возможности и ограничения. Эффект дифракции отраженных электронов, его использование для изучения кристаллического строения вещества. Преимущества и недостатки метода дифракции обратнорассеянных электронов в сравнении с рентгенографическими методами.

Содержание семинаров

Определение параметров элементарной ячейки и индцирование рентгенограмм кристаллов средней и низшей категории.

Расчет структурной амплитуды и интенсивности рентгеновских отражений.

Вывод формул в случае погасаний рефлексов в зависимости от симметрии кристалла. Определение пространственной группы.

Съемка образцов для определения параметров элементарных ячеек в дифрактометре ДРОН-УМ1. Подготовка образца для съемки. Получение рентгendifракционного спектра, расчет спектра, идентификация вещества. Расчет параметров элементарной ячейки.

Подготовка образца для съемки в автоматическом порошковом дифрактометре STOE STADI-MP. Способы приготовления образца для различной геометрии съемки. Съемка в капилляре. Порошковая рентгенография при высокой температуре.

Влияние режима съемки на вид рентгendifракционного спектра.

Расчет теоретического рентгendifракционного спектра.

Оценка микронапряжений и определение размеров частиц в образце на основе рентгendifракционных спектров. Программа для расчета размера микрокристаллитов в порошковом образце (WinX^{Pow}. Size).

Приготовление ориентированных и неориентированных препаратов из природных и искусственных смесей глинистых минералов. Знакомство с работой рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV, съемка приготовленных препаратов.

Определение базальных рефлексов и идентификация глинистых минералов реальных образцов по ориентированным препаратам в воздушно-сухом состоянии, а также после насыщения этиленгликолем и прокаливанию при 550°C в течение 2 часов.

Идентификация особенностей строения глинистых минералов методами рентгеновской дифракции, определение политипов диоктаэдрических слюд, ди- и три-октаэдрических разностей смектитов, смешанослойных минералов. Теоретический расчет модельных рентгеновских дифракционных картин смешанослойных глинистых минералов.

Сканирующий электронный микроскоп и основы электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Рекомендуемые образовательные технологии

Технология постановки цели - предполагает формулировку целей через результаты обучения, выраженные в таких действиях учеников, которые можно реально оценить. Цели ранжируются по уровням: знание, понимание, применение, синтез, анализ, оценка.

Технология обучения как учебного исследования - основные этапы: столкновение с проблемой, сбор данных («верификация»), сбор данных (экспериментирование), построение объяснения, анализ хода исследования, выводы.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Текущий контроль усвоения дисциплины осуществляется при сдаче каждым студентом выполненных лабораторных/практических/расчетных работ (при наличии).

Для текущего контроля студентов в ходе семестра проводятся контрольные работы/опросы.

Примерный перечень вопросов для проведения текущего контроля/ Темы конт рольных работ :

Расчет теоретического рентгendifракционного спектра
Идентификация образца и расчет параметров элементарной ячейки
От каких факторов зависит интенсивность дифракционного отражения?
В чем заключается сложность в определении пространственной группы?

Расчетные домашние задания:

Подготовка образца для съемки в порошковом дифрактометре ДРОН-УМ1. Выбор режима съемки, расчет спектра, идентификация вещества. Расчет параметров элементарной ячейки.

Расчет теоретического рентгendifракционного спектра по программе “Lazy Pulverix”.

Оценка микронапряжений и определение размеров частиц в образце на основе рентгendifракционных спектров: освоение программы WinX^{Pow}. Size.

Обработка порошковой дифрактограммы, идентификация образца и расчет параметров элементарной ячейки.

Определите тип элементарной ячейки кристаллических веществ, рентгенограммы которых содержат следующие отражения:

а) 110, 200, 103, 202, 211

б) 111, 200, 113, 220, 222

в) 100, 110, 111, 200, 210

г) 001, 110, 200, 111, 201

2. Дифракционная картина ромбического кристалла струвита характеризуется погасаниями $k+l=2n+1$ среди рефлексов $0kl$. Определите дифракционный класс и возможные пр. группы.

3. Дифракционная картина ромбических кристаллов Li_3AlP_2 содержит следующие погасания:

$h+k+l=2n+1$ среди hkl , $0kl - k=2n+1$; $h0l - l=2n+1$; $hk0 - h=2n+1$. Определите дифракционный символ и пр. группу.

4. Дифракционная картина моноклинного кристалла содержит следующие погасания: среди рефлексов hkl $h+k=2n+1$; $h0l - h=2n+1$; $0k0 - k=2n+1$. Определите возможные пр.гр.

5. Дифракционная картина ромбического кристалла содержит следующие погасания: среди рефлексов $0kl - k+l=2n+1$; $h0l - l=2n+1$. Определите возможные пр.гр.

6. В структуре сфалерита атом Zn находится в начале координат, а атом S - в $.25 .25 .25$. Выведите уравнения структурной амплитуды для рефлексов 111, 200, 220. Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла θ и λ , рассчитайте значения интенсивности для этих рефлексов.

7. В структуре кремния атомы Si расположены аналогично Zn (000) и S ($.25 .25 .25$) в структуре сфалерита. Выведите уравнения структурной амплитуды для рефлексов 111,

200, 220 для структуры Si. Пренебрегая зависимостью атомного фактора рассеяния от угла θ и λ рассчитайте значение интенсивности для этих рефлексов.

8. Выведите уравнение структурной амплитуды для SrTiO_3 (с.т. перовскита): Атомы расположены в следующих позициях: Sr $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; Ti 0 0 0; O $\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}$.

9. Утверждается, что каждый кристалл характеризуется специфической порошковой рентгенограммой, которая может быть использована для его идентификации. Обдумайте это заключение и объясните, по каким признакам различаются рентгенограммы двух веществ – NaCl и KCl, кристаллизующиеся в одном структурном типе.

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов при промежуточной аттестации:

Определение тип элементарной ячейки кристаллических веществ по отражениям рентгенограммы

Определение дифракционного символа и пр. группы по погасаниям

Определение дифракционного класса по погасаниям

Расчет значения интенсивности для определенного рефлекса

Вывод уравнения структурной амплитуды для определенного структурного типа

Различия рентгенограмм веществ, кристаллизующихся в одном структурном типе

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: Теоретических основ рентгеноструктурного анализа поликристаллических и монокристаллических образцов, а также явлений, связанных с рассеянием рентгеновских лучей кристаллом	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематические знания
Умения: - получить экспериментальный материал для первого этапа структурного определения; Рассчитать теоретические величины интенсивностей дифракционных отражений для их сопоставления с экспериментальными данными	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает ошибки при решении задач (расчет структурных амплитуд и определение пространственных групп)	В целом успешное, демонстрирует правильный ход решения задач, но возможны пробелы в понимании физического смысла некоторых явлений, связанных с рассеянием рентгеновских	Успешное умение решения практических задач и понимание вопросов, рассмотренных в курсе

			лучей	
Владения: практически приемами изучения состава и структуры минералов с использованием порошковой рентгенографии; -освоение методов определения пространственных групп и параметров ячейки на основе рентгендифракционных спектров	Навыки расчета структурных амплитуд, параметров ячейки и определения пространственных групп отсутствуют	Фрагментарное владение методикой, наличие отдельных навыков	В целом сформированные навыки решения пройденных задач, но возможны численные ошибки в их решении	Владение методиками и решения задач первого этапа рентгеноструктурного анализа

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

Пуцаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.-«Геоинформмарк», 2000, 292 с.

Пуцаровский Д.Ю., Фет исов Г.В. Пост роение дифракт ограмм поликрист аллов по ст рукт урным данным. М., МГУ, 1991, с.56.

“Руководство по рентгеновскому исследованию минералов”, под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л., “Недра”, 1976.

Ковба Л.М., Трунов В.К. “Рентгенофазовый анализ”, М., МГУ, 1976.

“The Rietveld Method” edited by R.A. Young. IUCr Oxford Science Publications, 1993, 299 p.

б) дополнительная литература:

Липсон Г., Стилл Г. “Интерпретация порошковых рентгенограмм”, М., Мир, 1972.

Васильев Е.К., Нахмансон М.С. “Качественный рентгенофазовый анализ”, Новосибирск, “Наука”, СО РАН, 1986.

Пуцаровский Д.Ю., Урусов В.С. “Структурные типы минералов”, М., МГУ, 1990.

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения пакеты программ Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint (при необходимости)

В) Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем *базы данных ICSD, ICDD*

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы (лицензионное программное обеспечение не требуется): пакеты программ *Wyriete 3.3, FullProf, SHELX-97*

Д) Материально-техническое обеспечение:

- аудитория, рассчитанная на группу из 8 учащихся;

- компьютерный класс, рассчитанные на группу из 8 учащихся с лицензионным программным обеспечением, включающим современные специализированные программы для обработки рентгендифракционных данных и базы данных;

б) оборудование:

- 4 порошковых дифрактометра (1 из порошковых дифрактометров оснащен высокотемпературной камерой)

- монокристалльный дифрактометр

- мультимедийный проектор

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватель (преподаватели) – Д.Ю. Пуцаровский

11. Автор (авторы) программы – Д.Ю. Пуцаровский

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ

**Декан Геологического факультета
академик**

_____ /Д.Ю.Пушаровский/

_____» _____ 20 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Рентгеноструктурный анализ

Автор-составитель: Пушаровский Д.Ю., Зубкова Н.В.

Уровень высшего образования:

Бакалавриат

Направление подготовки:

05.03.01 Геология

Направленность (профиль) ОПОП:

Геохимия

Форма обучения:

Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методическим Советом Геологического факультета
(протокол № _____, _____)

Москва 20__

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) приема на обучение – 2017.

Цель и задачи дисциплины

Целью курса является изучение и освоение студентами физических основ дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и математического аппарата, используемого для описания этого явления, а также практических приемов, необходимых для получения кристаллографических характеристик, данных о составе минералов и диагностики их важнейших групп.

Задачи:

- введение в методы рентгеноструктурного анализа поликристаллических образцов и теорию рассеяния рентгеновских лучей кристаллом;
- введение в метод Ритвельда;
- овладение практическими приемами изучения состава и структуры различных минералов с использованием порошковой рентгенографии;
- освоение методов определения пространственных групп и параметров ячейки на основе рентгендифракционных спектров;
- освоение и использование современных баз данных для идентификации и определения структурной модели;
- изучения программных пакетов для уточнения кристаллических структур неорганических соединений по порошковым данным.

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, профессиональный цикл, обязательные дисциплины, курс – III, семестр 6.

2. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия: освоение дисциплин «высшая математика», «информатика», «физика», «химия общая», «рентгенография минералов», «кристаллография», «кристаллохимия».

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

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины (модуля):

ОПК-1.Б Способность осознавать социальную значимость своей будущей профессии, владение высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-1.Б Способность самостоятельно осуществлять сбор геологической информации, использовать в научно-исследовательской деятельности навыки полевых/лабораторных исследований (в соответствии с профилем подготовки) (формируется частично),

ПК-2.Б Способность использовать знание теоретических основ фундаментальных геологических дисциплин при решении научно-исследовательских задач профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-5.Б Способность применять на практике методы сбора, обработки, анализа и обобщения геологической информации (формируется частично),

ПК-8.Б Готовность к работе на современных полевых/лабораторных приборах, установках и оборудовании в соответствии с профилем подготовки (формируется частично)

ПК-15.Б Способность организовывать мероприятия, направленные на соблюдение правил по охране труда и контроль за соблюдением правил техники безопасности (формируется частично)

СПК-1.Б Способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации в области наук геохимического цикла (формируется частично).

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):

знать: физические основы дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, теоретические основы уточнения кристаллических структур методом Ритвельда.

уметь: на основе результатов рентгеновской съемки кристаллов определять параметры, тип и пространственную группу элементарной ячейки, моделировать теоретический рентгендифракционный спектр кристалла, получать детальные структурные данные на основе уточнения по порошковым экспериментальным данным.

владеть: теоретическими основами и практическими навыками по использованию порошковых рентгендифракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов.

4. Формат обучения – лекционные и семинарские занятия.

5. Объем дисциплины (модуля) составляет 8 з.е., в том числе 288 академических часов, 3 часа в неделю (5 семестр), 3 часа в неделю (6 семестр), 4 часа в неделю (8 семестр). 6 семестр: **39** академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (13 часов – занятия лекционного типа, 26 часов – занятия семинарского типа, **5** часов – мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), **44** академических часа на самостоятельную работу обучающихся. Форма промежуточной аттестации – экзамен (6 семестр).

6. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Вторая часть курса (6 семестр) “Рентгеноструктурный анализ” включает следующие основные разделы:

- применение метода Ритвельда в структурном анализе;
- история развития метода. Особенности сбора экспериментальных данных. Основные понятия и параметры, используемые в методе Ритвельда;
- знакомство с методами решения типовых рентгенографических задач и используемой с этой целью аппаратурой;
- профильные и структурные параметры, уточняемые по порошковым данным;
- функции описания формы пика, ширина максимума (FWHM), коэффициенты фона, коэффициент приведения, параметры асимметрии и текстуры. Выбор оптимальной функции описания формы пика. Определение направления текстурирования образца. Критерии оценки правильности структурного уточнения. Уточнение полифазного образца. Количественный анализ с использованием метода Ритвельда;
- примеры уточнения структур по порошковым данным с использованием программных комплексов DBWS9411, FullProf, Jana2006.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы * (виды самостоятельной работы – эссе, реферат, контрольная работа и пр. – указываются при необходимости)
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Занятия лабораторного типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Раздел 1. Введение.		1		2	3	
Раздел 2. Применение метода Ритвельда в структурном анализе		3		6	9	
Раздел 3. Профильные и структурные параметры, уточняемые по порошковым данным.		2		4	6	Расчетные работы 7 часов
Раздел 4. Уточнение структур по порошковым данным.		4		8	12	Расчетные работы 8 часов
Раздел 5. Изображение полученных структурных моделей. Расчет геометрических параметров.		1		5	6	Расчетные работы 7 часов
Раздел 6. Расчет формального и локального баланса валентных усилий.		2		1	3	Подготовка к контрольному опросу, 6 часов
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>						5
Итого	72			39		33

Содержание разделов дисциплины

1. Введение.

2. Применение метода Ритвельда в структурном анализе.

История развития метода. Особенности сбора экспериментальных данных. Основные понятия и параметры, используемые в методе Ритвельда.

3. Профильные и структурные параметры, уточняемые по порошковым данным.

Функции описания формы пика, ширина максимума (FWHM), коэффициенты фона, коэффициент приведения, параметры асимметрии и текстуры. Выбор оптимальной функции описания формы пика. Определение направления текстурирования образца.

Критерии оценки правильности структурного уточнения. Уточнение полифазного образца. Количественный анализ с использованием метода Ритвельда.

4. Уточнение структур по порошковым данным.

Примеры уточнения структур по порошковым данным с использованием программных комплексов DBWS9411, FullProf, Jana2006.

5. Изображение полученных структурных моделей. Расчет геометрических параметров. Изображение кристаллических структур с использованием программ ATOMS, Diamond, анализ кристаллохимических особенностей неорганических соединений. Расчет межатомных расстояний и углов.

6. Расчет формального и локального баланса валентных усилий.

Примеры расчета формального и локального (с учетом длин связей в координационных полиэдрах) баланса валентных усилий. Оценка корректности распределения катионов и анионов на основании данных баланса валентных усилий.

Содержание семинаров

Получение рентгendifракционного спектра, расчет спектра, идентификация вещества. Расчет параметров элементарной ячейки.

Различная геометрия съемки порошкового образца: геометрия Брэгга-Брентано (отражение), геометрия Дебая-Шеррера (капиллярный образец), съемка на просвет (transmission). Влияние режима съемки на вид рентгendifракционного спектра.

Обработка порошковой дифрактограммы, идентификация образца и расчет параметров элементарной ячейки. Поиск структурной модели с использованием базы данных ICSD. Создание файла информации, содержащего структурную модель, для уточнения структуры методом Ритвельда. Этапы уточнения, последовательность ввода уточняемых параметров. Выбор функции уточнения профиля пика. Выбор направления текстуры. Влияние текстуры на распределение интенсивностей рефлексов.

Уточнение структурных параметров модели – координаты атомов, коэффициенты заселенности позиций, изотропные параметры тепловых смещений атомов. Контроль межатомных расстояний.

Примеры уточнения кристаллических структур неорганических соединений по порошковым данным. Изображение полученных структур и расчет их геометрических показателей (межатомные расстояния и углы).

Рекомендуемые образовательные технологии

Технология постановки цели - предполагает формулировку целей через результаты обучения, выраженные в таких действиях учеников, которые можно реально оценить. Цели ранжируются по уровням: знание, понимание, применение, синтез, анализ, оценка.

Технология обучения как учебного исследования - основные этапы: столкновение с проблемой, сбор данных («верификация»), сбор данных (экспериментирование), построение объяснения, анализ хода исследования, выводы.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Текущий контроль усвоения дисциплины осуществляется при сдаче каждым студентом выполненных расчетных работ.

Для текущего контроля студентов в ходе семестра проводятся контрольные работы/опросы.

Примерный перечень вопросов для проведения текущего контроля:

1. Идентификация образца и расчет параметров элементарной ячейки
2. На чем основан метод полнопрофильного анализа? В чем его отличие от расчетов по данным монокристалльного эксперимента?
3. Структурные и профильные уточняемые параметры.
4. В чем заключается сложность в выборе функции описания профиля пика в методе Ритвельда?
5. Выбор функции уточнения текстурирования образца и направления текстуры.
6. Основные критерии оценки качества уточненной структурной модели.
7. Расчет формального и локального баланса валентных усилий. В чем их отличие?

Расчетные домашние задания:

1. Обработка порошковой дифрактограммы, идентификация образца и расчет параметров элементарной ячейки.
2. Работа с базами данных. Идентификация образца, выбор структурной модели.
3. Составление файла инструкций для введения данных в программу для уточнения кристаллической структуры по порошковым данным.
4. Расчет формального баланса валентных усилий. Изображение и описание полученной структурной модели.

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения

промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов при промежуточной аттестации:

1. Дифракция а поликристаллическом образце.
2. Основные модели дифракции рентгеновских лучей.
3. Метод Ритвельда. Подготовка образцов, выбор режима и геометрии эксперимента.
4. Различные геометрии съемки – преимущества и недостатки.
5. Использование баз данных для идентификации вещества и выбора структурной модели.
6. Структурные и профильные параметры, желательная последовательность уточнения.
7. Текстурирование образца. Смешанные параметры.
8. Функции описания профиля пика.
9. Критерии оценки качества полученной структурной модели.
10. Формальный баланс валентных усилий.
11. Локальный баланс валентных усилий.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: основ метода Ритвельда, основных функций описания профиля пика и критериев их выбора, профильных и структурных параметров, критериев оценки качества структурной модели.	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематические знания
Умения: использовать специализированные расчетные программы для уточнения и изображения кристаллических структур неорганических соединений.	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает ошибки не принципиального характера	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение использовать расчетные программы.	Успешное умение использовать расчеты для уточнения структурной модели
Владения: методом полнопрофильного анализа для уточнения структур, графического изображения	Навыки владения отсутствуют	Фрагментарное владение методикой, наличие отдельных навыков	В целом сформированные навыки владения методом расчета и изображения структур	Владение расчетным и графическими методами, использование баланса валентных усилий для

структурной модели, расчета баланса валентных усилий.				оценки правильности структурной модели
---	--	--	--	--

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

- основная литература:

Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.-«Геоинформмарк», 2000, 292 с.

Пушаровский Д.Ю., Фетисов Г.В. Построение дифрактограмм поликристаллов по структурным данным. М., МГУ, 1991, с.56.

“Руководство по рентгеновскому исследованию минералов”, под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л., “Недра”, 1976.

Ковба Л.М., Трунов В.К. “Рентгенофазовый анализ”, М., МГУ, 1976.

“The Rietveld Method” edited by R.A. Young. IUCr Oxford Science Publications, 1993, 299 p.

Brese, N.E. and O’Keeffe, M. (1991) Bond-valence parameters for solids. Acta Crystallographica, **B47**, 192-197.

Gagné, O.C. & Hawthorne, F.C. (2015): Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. Acta Cryst. **B71**:562–578.

- дополнительная литература:

Липсон Г., Стипл Г. “Интерпретация порошковых рентгенограмм”, М., Мир, 1972.

Васильев Е.К., Нахмансон М.С. “Качественный рентгенофазовый анализ”, Новосибирск, “Наука”, СО РАН, 1986.

Пушаровский Д.Ю., Урусов В.С. “Структурные типы минералов”, М., МГУ, 1990.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

пакеты программ DBWS9411, FullProf, Jana2006, базы данных ICSD, ICDD

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения пакеты программ Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint (при необходимости)

В) Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем: базы данных ICSD, ICDD,

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы (лицензионное программное обеспечение не требуется): программы DBWS9411, FullProf, Jana2006, Atoms, Diamond

Д) Материально-техническое обеспечение: - персональные компьютеры, порошковый дифрактометр.

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватель (преподаватели) – Зубкова Н.В.

11. Автор (авторы) программы – Пушаровский Д.Ю., Зубкова Н.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Декан Геологического
факультета
академик

_____ /Д.Ю.Пуцаровский/
« ____ » _____ 20 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
8 семестр

Автор-составитель: Д.Ю. Пуцаровский

Уровень высшего образования:
Бакалавриат

Направление подготовки:
05.03.01 Геология

Направленность (профиль) ОПОП:
Геохимия

Форма обучения:
Очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Учебно-методическим Советом Геологического факультета
(протокол № _____, _____)

Москва 20__

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) приема на обучение – 2016.

Цель и задачи дисциплины

Цели: освоение теоретических основ и практических приемов по использованию монокристалльных и порошковых рентгendifракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов, а также интерпретация полученных результатов на основе современных кристаллохимических концепций.

Задачи:

- введение в методы рентгеноструктурного анализа монокристалльных образцов и теорию рассеяния рентгеновских лучей кристаллом;
- предварительный этап структурных исследований; освоение методов определения параметров и симметрии элементарной ячейки (методы Лауэ, Вейсенберга, Де Йонга-Боуэна);
- изучение модели дифракции на основе концепции обратной решетки;
- знакомство с монокристалльным 4-х круглым дифрактометром (геометрия съёмки, принцип работы, программное обеспечение);
- овладение приёмами определения пространственных групп на основе трехмерных наборов рефлексов, полученных на современных дифрактометрах;
- изучение важнейших методов структурной расшифровки;
- знакомство с основными современными программами, используемыми для расшифровки кристаллических структур;
- новые подходы к изучению сложных кристаллохимических явлений (модуляция, микродвойникование, политипизм и др.).
- знакомство с методиками изучения структурных перестроек при высоких давлениях и температурах;

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО – вариативная часть, профессиональный цикл, профессиональные дисциплины по выбору, курс – IV, семестр – 8.

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

освоение дисциплин Высшая математика, Информатика, Физика, Химия общая, Рентгенография минералов

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

Компетенции выпускников, формируемые (полностью или частично) при реализации дисциплины (модуля):

ОПК-1.Б Способность осознавать социальную значимость своей будущей профессии, владение высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-1.Б Способность самостоятельно осуществлять сбор геологической информации, использовать в научно-исследовательской деятельности навыки полевых/лабораторных исследований (в соответствии с профилем подготовки) (формируется частично),

ПК-2.Б Способность использовать знание теоретических основ фундаментальных геологических дисциплин при решении научно-исследовательских задач профессиональной деятельности (формируется частично),

ПК-5.Б Способность применять на практике методы сбора, обработки, анализа и обобщения геологической информации (формируется частично),

ПК-8.Б Готовность к работе на современных полевых/лабораторных приборах, установках и оборудовании в соответствии с профилем подготовки (формируется частично)

ПК-15.Б Способность организовывать мероприятия, направленные на соблюдение правил по охране труда и контроль за соблюдением правил техники безопасности (формируется частично)

СПК-1.Б Способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации в области наук геохимического цикла (формируется частично).

Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю):

знать: основные подходы к исследованию кристаллической структуры с использованием монокристалльных и порошковых рентгendifракционных методов.

уметь: использовать основные приемы структурной расшифровки и интерпретировать полученные результаты в свете основных современных концепций минералогической кристаллографии.

владеть: теоретическими основами и практическими навыками по использованию монокристалльных и порошковых рентгendifракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов

4. Формат обучения – лекционные и семинарские занятия

5. Объем дисциплины (модуля) Общая трудоемкость: 8 зачетных единиц, 288 академических часов, 3 часа в неделю (5 семестр), 3 часа в неделю (6 семестр), 4 часа в неделю (8 семестр), в том числе в 8 семестре **44** академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (**22** часов – занятия лекционного типа, **22** часов – занятия семинарского типа, **64** академических часа на самостоятельную работу обучающихся. Форма промежуточной аттестации – экзамен

6. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий

Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Курс “Рентгеноструктурный анализ” включает следующие основные разделы:

- физические и кристаллографические принципы теории рассеяния рентгеновских лучей кристаллами;
- основные положения концепции обратной решетки и ее применение для интерпретации дифракции электромагнитных волн в кристаллах;
- изучение практических приемов прецизионных определений параметров элементарных ячеек и их изменений в зависимости от состава кристаллов и физико-химических условий кристаллогенезиса.
- знакомство с методами получения экспериментальных данных для определения структур минералов;
- обзор основных методов определения атомных позиций в элементарной ячейке кристалла;
- возможности современных программных комплексов для решения структурных задач.
- интерпретация результатов рентген-дифракционных экспериментов в свете современных кристаллохимических концепций.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), Форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы * <i>(виды самостоятельной работы – эссе, реферат, контрольная работа и пр. – указываются при необходимости)</i>
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Занятия лабораторного типа	Занятия семинарского типа	Всего	
Введение. Проблематика современных исследований минералов методами рентгеноструктурного анализа.		2		2		4 сдача расчетных работ
Получение предварительных экспериментальных данных для структурных определений.		2		2		4 сдача расчетных работ
Монокристаллическая дифрактометрия.		2		2		8 сдача расчетных работ
Уточнение пространственной группы.		2		2		8 сдача расчетных работ
Первые структурные определения		2		4		8 сдача расчетных работ
Метод “тяжелого атома”.		2		2		8 сдача расчетных работ
Представления о прямых методах структурной расшифровки.		4		2		8 сдача расчетных работ
Этапы уточнения структуры.		2		2		8 сдача расчетных работ
Изображение полученных структурных моделей.		2		2		8 сдача расчетных работ
Расчет локального баланса валентных усилий		2		2		8 сдача расчетных работ
ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ						экзамен
ВСЕГО	108			44		64

Содержание разделов дисциплины:

Проблематика современных исследований минералов методами рентгеноструктурного анализа.

Определение длины волны рентгеновских лучей. Первое структурное исследование галита. Подобие рентгенограмм при одинаковых параметрах элементарной ячейки.

Получение предварительных экспериментальных данных для структурных определений (параметры элементарной ячейки, пространственная группа, вероятный состав).

Монокристалльный фотометод. Съёмка в камерах РКОП и Вейсенберга: рентгенограммы качания и вращения. Юстировка кристалла. Формула для расчета параметров элементарных ячеек. Индексирование разверток слоевых линий.

Монокристалльная дифрактометрия и ее основные этапы.

Геометрия 4-х кружного дифрактометра. Типы гониостатов. Размеры кристаллов и монохроматоры. Что такое вектор дифракции и плоскость дифракции? Определение трансляций и их взаимных ориентаций в дифрактометре “Синтекс”. Определение параметров и ориентации кристалла с использованием процедуры «Peak hunting».

Особенности современных монокристалльных дифрактометров (на примере дифрактометра Xcalibur S, оснащенного позиционно-чувствительным детектором.

Программы сбора экспериментальных данных и их обработки (*CrysAlisPro Version 1.171.37.34*). Стандартные отклонения при оценке интенсивностей дифрагированных лучей. Обработка экспериментальных данных, полученных в дифрактометре. Усреднение рефлексов. Аномальное рассеяние. Особенности усреднения рефлексов в случае аномального рассеяния одним из атомов.

Перестановка осей и пересчет дифракционных индексов в случае неправильно выбранных параметров элементарной ячейки. Матрицы перехода от пр.гр. Pn к Pс, от I к C-ячейке у моноклинных кристаллов и от R к H-ячейке у гексагональных кристаллов. Матрица Ниггли и расчёт объёма элементарной ячейки. Пересчёт координат атомов в “новой” ячейке со стандартной ориентировкой реперных осей

Уточнение пространственной группы. Формулы для расчёта структурных факторов в случае различных погасаний, связанных с: а) C-трансляцией; б) I-трансляцией; в) плоскостями скользящего отражения; г) винтовыми осями. Осложнения в определении пространственных групп, связанные с вторичными рефлексами. Применение теории вероятности для оценки распределения величин нормализованных структурных амплитуд в случае centrosymmetric и acentric кристаллов. Статистика интенсивностей дифракционных рефлексов и её использование для уточнения пространственной группы. Формулы Вилсона. Пример уточнения пространственной группы на основе графиков Хоуэлса, Филипса и Роджерса. Тест на энантиоморфизм и полярность структуры Г.Флака. Тест на выявление псевдосимметрии. Программа “MISSYM”.

Метод “тяжелого атома”. Ряды Фурье и идея Брэгга об их применении для описания периодической структуры кристаллов. Первые работы по проверке этой идеи методом проб и ошибок: 1) определение структуры квасцов и метод изоморфных замещений; 2) сопоставление теоретического и экспериментального распределения электронной плотности в структуре диоксида; 3) определение структуры $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Функция Патерсона - формализованный метод выявления позиций тяжелых атомов. Ограничения в использовании функции Патерсона. Симметрия функции Патерсона. Пики “связки” и “взаимодействия”. Систематический анализ функции Патерсона. Теорема

Бутузова-Белова. Метод “ромбов” при расшифровке функции Патерсона. Представления о суперпозиционных методах. Функция минимализации. Критерии оценки целесообразности использования метода “тяжелого атома”. Обострение функции Патерсона. Харкеровские сечения и протыкание функции Патерсона. Выявление позиции тяжелого атома на основе эффекта аномального рассеяния.

Трансформанта Фурье и её использование для расчёта электронной плотности. Формулы для расчета электронной плотности в случае centrosymmetric кристаллов и кристаллов с пр. гр. $P2$. Проекция электронной плотности на плоскость и линию. Осложнения, связанные с обрывом ряда.

Представления о прямых методах структурной расшифровки. История возникновения прямых методов структурной расшифровки. Единичные структурные амплитуды. Иллюстрация применения прямых методов при определении структуры алмаза. Зависимость знаков структурных амплитуд от выбора начала координат в элементарной ячейке. Правила выбора рефлексов для фиксации начала координат. Детерминант Карле-Хауптмана и получение на его основе неравенств Харкера-Каспера. Вывод неравенств между единичными структурными амплитудами при наличии в кристалле центра инверсии и оси 2. Структурный инвариант. Равенство Сейра. Подход к оценке вероятности выполнения неравенства $F_{h1}F_{h2}F_{h1-h2} > 0$.

Уточнение структуры.

Коэффициент приведения к абсолютной шкале. Температурный фактор (общий изотропный и анизотропный для каждого атома). Вывод формулы для расчета коэффициента Дебая-Валлера. Поправки на аномальное рассеяние, поглощение и экстинкцию. Расчет коэффициента поглощения. Ψ -сканирование. Особенности уточнения позиционных параметров и анизотропных тепловых поправок высокосимметричных кристаллов. Уточнение фактора заселенности у атомов в структуре. Вклад внутренних и внешних электронов в атомный фактор рассеяния. Уточнение энантиоморфных структур. Параметр Флака. Критерии правильности структурных определений.

Вспомогательные программы для расчета межатомных расстояний и углов; программы изображения кристаллических структур. Расчет баланса валентностей, как критерия достоверности структурной расшифровки. Корреляция структурных особенностей и физических свойств кристаллов (анизотропия тепловых поправок и ионная проводимость, ацентричность и пьезоэффект и др.).

Изучение усложняющих реальную структуру явлений.

Особенности уточнения модулированных структур. Описание дифракционной картины на основе 4-х и более векторов. Вектор модуляции. Волны модуляции. Использование представлений о структурной модуляции для интерпретации фазового перехода гётит-гематит. Подходы к структурной интерпретации микродвойникования и полисоматизма.

Новые возможности рентгеноструктурного анализа минералов.

Использование синхротронного излучения. Дифракция при высоких давлениях. Состав верхней мантии. Состав мантии ниже границы 670 км. Новые данные о составе ядра Земли. Легкие элементы в ядре. Возможные реакции в глубинных зонах нижней мантии и на границе мантия – ядро. Новая модель глубинных геосфер и минеральные трансформации.

Семинары

Съемка монокристаллов в камере РК ОП, определение параметров элементарной ячейки методами Лауэ и качания. Расчет рентгенограммы качания. Юстировка кристалла вдоль особого направления для съёмки в камере Вейсенберга.

Знакомство с устройством рентгенометра Вейсенберга. Юстировка монокристалла в рентгенометре. Получение и расчет рентгенограммы полного вращения, а также развёрток 0-й и 1-й слоевых линий в рентгенометре Вейсенберга.

Индексирование развёртки 0-й слоевой с помощью интерференционных кривых.

Определение метрики элементарной ячейки и её симметрии. Устройство камеры КФОР. Геометрия съёмки. Индексирование 0-й слоевой и определение параметров и симметрии элементарной ячейки кристалла.

4-х круглый автоматический монокристалльный дифрактометр, его устройство, геометрия съёмки, Вывод атомных плоскостей в отражающее положение.

Метод «тяжелого атома». Локализация атомных положений на основе функции Патерсона.

Нормированные структурные амплитуды и определение знаков структурных амплитуд на основе равенства Сейра.

Использование программных комплексов APEN и SHELX-97. Расчет межатомных расстояний и углов, локального баланса валентных усилий, а также знакомство с программой ATOMS для изображения кристаллических структур.

Рекомендуемые образовательные технологии

Технология постановки цели - предполагает формулировку целей через результаты обучения, выраженные в таких действиях учеников, которые можно реально оценить.

Цели ранжируются по уровням: знание, понимание, применение, синтез, анализ, оценка.

Технология обучения как учебного исследования - основные этапы: столкновение с проблемой, сбор данных («верификация»), сбор данных (экспериментирование), построение объяснения, анализ хода исследования, выводы.

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю)

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Текущий контроль усвоения дисциплины осуществляется при сдаче каждым студентом выполненных лабораторных/практических/расчетных работ (при наличии).

Для текущего контроля студентов в ходе семестра проводятся контрольные работы/опросы.

Примерный перечень вопросов для проведения текущего контроля/ Темы конт рольных работ :

Рентген при высоких давлениях (аппаратура, результаты)

Рентген при высоких температурах (порошки, монокристаллы, результаты)

Нейтроннография в структурном анализе

Электроннография в структурном анализе

Расчетные домашние задания:

Локализация атомов на основе функции Патерсона

Этапы уточнения структуры

Диффузное рассеяние и его роль в изучении структурных дефектов

Определение знаков структурных амплитуд с использованием неравенств Харкера - Каспера
 Статистический подход к определению знаков структурных амплитуд

Плотность галита 2.168 г/см^3 . Рассчитайте параметр элементарной ячейки галита NaCl.

Параметр кубической элементарной ячейки CaF_2 $a = 5.463 \text{ \AA}$. Кристалл установлен в дифрактометре таким образом, что ось c [001] параллельна оси вращения и перпендикулярна плоскости, в которой лежат первичный (распространяется вдоль $[-1\ 0\ 0]$) и дифрагированные лучи. На какой угол следует повернуть кристалл, чтобы получить отражение 460 при съёмке на Cu K излучении (1.5418 \AA)? Какой угол составит дифрагированный луч по отношению к первичному? Какой угол составят первичный и дифрагированный лучи по отношению к осям ячейки?

Кубический кристалл с параметром ячейки $a = 4.026 \text{ \AA}$ установлен в монокристалльном дифрактометре так, что направление распространения первичного пучка соответствует $[-100]$. Съёмка проводится на медном излучении ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$). Рассчитайте, насколько надо повернуть кристалл вокруг оси ω , чтобы зарегистрировать рефлекс с индексом 240. Какой угол составит дифрагированный луч по отношению к первичному? Какой угол составят первичный и дифрагированный лучи по отношению к осям ячейки?

Параметры эл.яч. монтичеллита CaMgSiO_4 : $a=4.82$, $b=11.08$, $c=6.37 \text{ \AA}$. X-луч (Cu K α излучение, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) распространяется вдоль $[-100]$. На какой угол надо повернуть кристалл, чтобы зарегистрировать рефлекс 230. Определите углы между первичным и дифрагированным лучами с осями элементарной ячейки.

Выведите уравнение расчета параметра элементарной ячейки на основе рентгенограммы, полученной в камере РКОП или РГНС.

Для тригонального кристалла родохрозита MnCO_3 с использованием Cu K α излучения (1.5418 \AA) вдоль взаимно перпендикулярных осей получены рентгенограммы вращения, а также лауэграммы, когда каждая из этих осей была параллельна первичному пучку. Радиус кассеты 30 мм, данные снимков указаны ниже.

ось	I	II	III
слоевая линия	8-ая	4-ая	2-ая
расстояние до 0-й сл. линии (мм)	38.40	35.55	25.40
симметрия Лауэ снимков	3m	m	2

Определить параметры элементарной ячейки и Лауэ класс родохрозита.

В камере качания с использованием Cu K излучения (1.5418 \AA) для кубического кристалла получены три рентгенограммы, когда направления $[100]$, $[110]$ и $[111]$ были параллельны оси качания. Радиус кассеты 30 мм. Ниже приведены результаты замеров расстояний $2H_n$ между $+n$ -ой и $-n$ -ой слоевыми линиями:

n	3	5	3
$2H_n(\text{мм})$	41.0	53.5	51.5

Определить параметры и тип элементарной ячейки.

В кристалле, не обладающим пьезоэффектом (есть -1), установлены погасания $0k1$ $k+1 = 2n+1$ и $hk0$ $h = 2n+1$. Электронно-зондовый анализ выявил в его составе

присутствие Pb и P. На функции Патерсона выявлены наиболее высокие максимумы со следующими координатами: 1) 0 0.1 0; 2) 0.4 1/2 1/2; 3) 1/2 0 0.2. Какова симметрия функции Патерсона? Какую информацию можно получить о положении атомов Pb в структуре?

Дравертит $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$, обладает моноклинной симметрией, $a = 4.81$, $b = 8.44$, $c = 6.77$ Å, $\beta = 94.6^\circ$. Закономерные погасания: $0k0$ $k=2n+1$, $h0l$ $h+l = 2n+1$. N(z) тест указал на наличие ц. инв. Плотность 3.5 г/см^3 . Определите пр. группу и число формульных единиц. Самые высокие максимумы на функции Патерсона: $0\ 0\ 0$, $0\ 0\ 1/2$, $1/2\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 1/2\ 0$, $0\ 1/2\ 1/2$. Выскажите предположения о расположении атомов Cu и Mg.

Дифракционная картина кристалла выявила присутствие отражений: $0kl$ с $k = 2n$; $h0l$ с $l = 2n$ и $hk0$ с $h=2n$. Изобразите пр. гр. Функция Патерсона содержит максимумы $u=0.3$, $v=1/2$, $w=0$; $u=0$, $v=0.1$, $w=1/2$; $u=1/2$, $v=0$, $w=0.4$. Определите координаты «тяжелого» атома.

Ниже приведены наиболее значимые значения нормированных структурных амплитуд E, полученные от centrosymmetric кристалла. Три из них с произвольно выбранными знаками использованы для фиксации начала координат. Пользуясь знаковым соотношением из тройных произведений, сделайте все возможные заключения о знаках E остальных рефлексов.

hkl	428	2-32	3-16	132	413	241
E	2.4	2.6	3.1	2.5	2.0	2.6
s	+	+	+			

Рассчитайте валентные усилия в Ti-октаэдре в структуре кальцитита. Расстояния Ti-O равны 1.897×2 , 1.959×2 , 1.989×2 Å.

Тетрагональный кристалл халькопирита CuFeS_2 с параметрами ячейки $a=b=5.286$ и $c=10.41$ Å установлен в дифрактометре так, что первичный пучок идет вдоль $[00-1]$, а плоскость (204) перпендикулярна плоскости дифракции. Какой нужен поворот, чтобы вывести ее в отражающее положение. Определите углы первичного и дифрагированного лучей с осями a и c элементарной ячейки. Плотность минерала 4.2 г/см^3 . Определите число формульных единиц.

Пр.гр. I-42d: какие позиции возможны для атомов Cu, Fe и S?

У ромбического кристалла, обладающего пьезоэффектом и содержащего Zr, Si и O, дифракционная картина содержит погасания: $0kl$: $l = 2n+1$. Функция Патерсона содержит максимумы $0.2\ 0\ 1/2$; $0\ 0.3\ 0$; $0.205\ 0.296\ 1/2$. Какие первые шаги по определению структуры Вы предпримете?

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Примерный перечень вопросов при промежуточной аттестации:

Вывод уравнения расчета параметра элементарной ячейки на основе рентгенограммы, полученной в камере РКOP или РГНС.

Проблема выявления центра инверсии. Закон Фриделя. Неэквивалентность Фриделевских пар в случае аномального рассеяния. Статистика интенсивностей.

Принципы получения и обработки экспериментального материала в дифрактометрах «Синтекс» и «X-Calibur».

Пределы по hkl при съемке кристаллов.

Аномальное рассеяние и его роль в структурном анализе.

Метод проб и ошибок. Первые определения структур квасцов и халькантита,

Функция Патерсона и её свойства. Формула расчета.
 Функция электронной плотности. Ошибки, связанные с обрывом рядов Фурье. Почему при суммировании комплексных $Fhkl$ получается вещественное распределение (хуз)?
 Единичные структурные амплитуды при регистрации дифракционной картины алмаза. На примере этой структуры объясните, почему знаки структурных амплитуд фиксируют начало координат. Определение знаков структурных амплитуд на основе неравенств Харкера-Каспера (на примере алмаза).
 Детерминант Карле-Хауптмана. Вывод неравенств Харкера-Каспера на его основе.
 Равенство Сэйра.
 Этапы уточнения структуры. Температурный фактор. Поправка на поглощение.
 Расчет локального баланса валентных усилий.
 Параметр Флака при определении энантиоморфных форм
 Использование метода Ритвельда в структурном анализе.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: освоение теоретических основ и практических приемов по использованию монокристалльных и порошковых рентгendifракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов, а также интерпретация полученных результатов на основе современных кристаллохимических концепций.	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Систематические знания
Умения: Получить набор дифракционных отражений, определить координаты атомов, их тепловые поправки, межатомные расстояния и углы	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение, допускает неточности не принципиального характера	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы в понимании принципов структурного определения	Успешное умение расчета углов для вывода определенных атомных плоскостей в отражающее положение и понимание подходов к определению

				структур
Владения: методами получения экспериментальных данных и расчетов на их основе для структурных определений	Отсутствует понимание подходов к решению задач рентгено-структурного анализа	Фрагментарное владение методикой, наличие отдельных навыков	В целом сформированные навыки структурных определений, но допускаются ошибки в понимании их отдельных этапов	Владение методами определения атомных позиций в кристаллических структурах и их последующим уточнением

8. Ресурсное обеспечение:

А) Перечень основной и дополнительной литературы.

Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.-«Геоинформмарк», 2000, 292 с.

Пушаровский Д.Ю., Фетисов Г.В. Построение дифрактограмм поликристаллов по структурным данным. М., МГУ, 1991, с.56.

“Руководство по рентгеновскому исследованию минералов”, под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л., “Недра”, 1976.

Ковба Л.М., Трунов В.К. “Рентгенофазовый анализ”, М., МГУ, 1976.

“The Rietveld Method” edited by R.A. Young. IUCr Oxford Science Publications, 1993, 299 p.

б) дополнительная литература:

Липсон Г., Стил Г. “Интерпретация порошковых рентгенограмм”, М., Мир, 1972.

Васильев Е.К., Нахмансон М.С. “Качественный рентгенофазовый анализ”, Новосибирск, “Наука”, СО РАН, 1986.

Пушаровский Д.Ю., Урусов В.С. “Структурные типы минералов”, М., МГУ, 1990.

Б) Перечень лицензионного программного обеспечения пакеты программ Microsoft Office Excel, Microsoft Office PowerPoint (при необходимости)

В) Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем базы данных ICSD, ICDD

Г) программное обеспечение и Интернет-ресурсы (лицензионное программное обеспечение не требуется): пакеты программ Wyrite 3.3, FullProf, SHELX-97

Д) Материально-техническое обеспечение:

- аудитория, рассчитанная на группу из 8 учащихся;

- компьютерный класс, рассчитанные на группу из 8 учащихся с лицензионным программным обеспечением, включающим современные специализированные программы для обработки рентгенодифракционных данных и базы данных;

б) оборудование:

- 4 порошковых дифрактометра (1 из порошковых дифрактометров оснащен высокотемпературной камерой)

- монокристалльный дифрактометр

- мультимедийный проектор

9. Язык преподавания – русский.

10. Преподаватель (преподаватели) – Д.Ю. Пушаровский

11. Автор (авторы) программы – Д.Ю. Пушаровский