

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

УТВЕРЖДАЮ
и.о. декана Геологического факультета
чл.-корр. РАН
_____/Н.Н.Ерёмин/
«__» _____ 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Рентгеноструктурный анализ

Автор-составитель: академик Д.Ю, Пушаровский, 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 2022

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*)

ОС МГУ утвержден решением Ученого совета МГУ имени М.В.Ломоносова от __ декабря 2021 года (протокол №__).

Год (годы) приема на обучение: 2022

© Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

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

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.

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.

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО – относится к вариативной части ОПОП, является дисциплиной по выбору, 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. **Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с требуемыми компетенциями выпускников.**

Компетенции выпускников (коды)	Индикаторы (показатели) достижения компетенций	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), сопряженные с компетенциями
Б.ОПК-1. Способен применять знания фундаментальных	Б.ОПК-1. Использует знания И-1. базовые	Знать: физические основы дифракции рентгеновских лучей в кристаллах; Уметь: использовать данные

<p>разделов наук о Земле, базовые знания естественно-научного и математического циклов при решении стандартных профессиональных задач.</p>	<p>фундаментальных разделов математических и естественных наук в профессиональной деятельности Б.ОПК-1. И-2. Использует базовые знания фундаментальных разделов наук о Земле в профессиональной деятельности</p>	<p>порошковой рентгеновской дифракции для исследования кристаллических структур.</p>
<p>Б.ПК-2. Способен в составе научно-исследовательского коллектива участвовать в получении и интерпретации информации (в соответствии с профилем подготовки).</p>	<p>Б.ПК-2. И-1. Под руководством специалиста высокой квалификации участвует в получении информации по объектам исследования (в соответствии с профилем подготовки), составляет рефераты и аналитические обзоры по собранной информации. Б.ПК-2. И-2. Владеет навыками по обработке полученных результатов согласно требованиям, принятым в профессиональном сообществе. Б.ПК-2. И-3. Готовит отчетную документацию по выполненной работе.</p>	<p>Знать: возможности получения структурной информации с использованием порошковой рентгеновской дифракции.</p>
<p>Б.ПК-5. Готов к работе на современных полевых/лабораторных приборах, установках и оборудовании в соответствии с профилем подготовки.</p>	<p>Б.ПК-5. И-1. Знает физические принципы и технические характеристики стандартного современного полевого/лабораторного оборудования (по профилю подготовки). Б.ПК-5. И-2. Имеет базовые навыки работы под руководством специалиста высокой квалификации на полевом/лабораторном</p>	<p>Знать: различные методики получения порошковых рентгенографических данных и способы их обработки и интерпретации.</p>

	оборудовании (по профилю подготовки). Б.ПК-5. И-3. Знает правила техники безопасности при работе на полевом/лабораторном оборудовании (по профилю подготовки).	
Б.ПК-12. Способен организовывать мероприятия, направленные на соблюдение правил по охране труда и контроль за соблюдением правил техники безопасности.	Б.ПК-12. И-1. Знает правила по охране труда и контролю за соблюдением техники безопасности при поведении полевых/лабораторных работ. Б.ПК-12. И-2. Имеет базовые навыки организации мероприятий по соблюдению правил по охране труда и контролю за соблюдением правил техники безопасности.	Знать: основные принципы работы на порошковом рентгеновском дифрактометре.
Б.СПК-1. Способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации в области наук геохимического цикла (формируется частично).	Б.СПК-1. И-1. Владеет методами поиска и анализа информации в области наук геохимического цикла, в том числе – с применением современных информационно-коммуникационных технологий. Б.СПК-1. И-2. Владеет навыками систематизации и интерпретации данных в области наук геохимического цикла.	Знать: основные принципы работы с порошковыми рентгенографическими данными. Уметь: на основе результатов порошковой рентгеновской съемки кристаллов идентифицировать соединение, моделировать теоретический рентгendifракционный спектр, получать и интерпретировать детальные структурные данные на основе уточнения структуры по порошковым экспериментальным данным. Владеть: теоретическими основами и практическими навыками по использованию порошковых рентгendifракционных методов при исследовании состава и структуры кристаллов.

4. 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).

5. Формат обучения не предполагает электронного обучения и использования дистанционных образовательных технологий (за исключением форс-мажорных обстоятельств – пандемии и т.п.)

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

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	
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 или весьма фрагментарны	Знания есть, но отсутствуют их систематичность	Знания систематические, но имеются пробелы	Систематические знания в достаточном объеме
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. Разработчики программы – профессор, академик Д.Ю. Пушаровский, профессор Зубкова Н.В.