

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____/А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Основы рентгеновской дифрактометрии

Уровень высшего образования:

бакалавриат

Направление подготовки:

04.03.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:

общий

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: вариативная часть, профессиональная подготовка, курс предназначен для студентов факультета наук о материалах **3-го года обучения (6-й семестр)**, курс является обязательным

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

Структурная химия и кристаллохимия

3. Результаты обучения по дисциплине:

Знать: теоретические основы метода порошковой рентгеновской дифракции и практических методов анализа данных порошковой рентгеновской дифракции, включая необходимые основы кристаллохимии и физические основы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом

Уметь: сформулировать требования к проведению рентгеновского эксперимента для выполнения определенной задачи (фазовый анализ, определение параметров элементарной ячейки, кристаллической структуры, микроструктуры образца), провести профильный анализ порошковой рентгенограммы

Владеть: навыками работы с программным обеспечением, позволяющим обработать дифракционные данные, приемами автоматического фазового анализа и индентирования рентгенограмм, а также расчета структуры методом Ритвельда

4. Объем дисциплины составляет 4 з.е. (144 ак.ч.)

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

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	6				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	144				144
Аудиторная работа:	80				80
Лекции, акад. Часов	32				32
Семинары, акад. Часов	32				32
Лабораторные работы, акад. часов	16				16
Самостоятельная работа, акад. Часов	64				64
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Экз.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

№1. 4 часа.

1. Трансляционная симметрия как основной вид симметрии кристаллов. Понятие о кристаллической решетке. Симметрия кристаллической решетки, основная теорема кристаллографии. Решетки Браве. Закрытые и открытые элементы симметрии в кристаллах. Квазикристаллы. Математическое описание операций симметрии. Федоровские группы. Симметрия физических свойств кристалла. Основные данные о кристаллической структуре. Формат CIF, структурные базы данных.

№2. 3 часа

Рентгеновское излучение (РИ) как электромагнитное излучение. Типы источников РИ. Взаимодействие РИ с веществом. Томсоновское рассеяние, комптоновское рассеяние,

фотоэффект. Линейный коэффициент поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны – край полосы поглощения. Уравнения Гамильтона-Дарвина. Когерентное упругое рассеяние – дифракция РИ, вывод формулы для определения комплексной амплитуды рассеянного РИ.

№3. 3 часа.

Основные приближения кинематической теории дифракции. Рассеяние на атоме, на цепочке электронов, цепочке атомов. Интерференционная функция Лауэ. Трансляционная симметрия кристалла, переход к рядам Фурье. Обратная решетка. Закон Брегга в векторной и скалярной формах. Сфера Эвальда. Форм-факторы атомов, параметры атомного смещения, заселенность. Структурная амплитуда. Аномальное рассеяние.

№4. 4 часа.

Параметры, влияющие на интенсивность рефлекса при дифракции на реальных объектах. Поляризационный фактор, влияние монохроматоров. Порошковая дифрактограмма как 1D проекция 3D дифракционной картины, рассмотрение дифракции на поликристаллической пробе с помощью построения Эвальда. Лоренц-фактор, геометрический фактор. Поглощение РИ в пробе (случай дифракции «на отражение»), абсорбционный фактор. Понятие о текстуре образца, текстурный фактор. Коэффициент экстинкции. Фактор повторяемости рефлексов.

№ 5. 3 часа

Три вклада в уширение дифракционных пиков. Инструментальное уширение, коррекция. Уширение, обусловленное малым размером ОКР. Формула Шерера, её ограничения. Уширение, обусловленное микронапряжениями. Разделение вкладов, метод Вильямсона-Холла. Реализация в методе Ритвельда, интерпретация профильных коэффициентов. Понятие о методах гармонического анализа (Уоррена-Авербаха). Влияние полидисперсности, подходы к определению распределения по размерам ОКР. Понятие о методе WPPM.

№ 6. 3 часа

Текстура как преимущественная ориентация кристаллитов в образце. Феноменологическое описание текстуры, эллиптическая текстура. Модель Марча-Долласа. Правила выбора оси текстурирования. Фундаментальное рассмотрение проблемы, понятие о функции распределения ориентировок (ODF). Полусные фигуры, решение обратной задачи.

№ 7. 3 часа

Источники и детекторы РИ. Основные элементы рентгеновской оптики: коллиматоры, монохроматоры, рентгеновские зеркала. Понятие о геометрии съемки. Выбор оптимальной геометрии. Планирование эксперимента: выбор излучения, детектора, параметров съемки. Юстировка прибора для решения разных типов задач. Понятие инструментальной функции и спектральной функции. Систематические погрешности в дифракционном эксперименте.

№ 8. 3 часа.

Форматы дифракционных данных, программы конвертации форматов. Описание фона в профильном анализе. «Базовые» аппроксимирующие функции (Гаусса, Лоренца). Реалистичные аппроксимирующие функции (pseudo-Voigt, Pearson VII). Учет асимметрии профиля. Случай немонахроматического излучения ($\square 1/\square 2$). Понятие о методе фундаментальных параметров. Угловая зависимость полуширины рефлекса. Критерии качества профильного анализа. Типичный вид разностной дифрактограммы при различных ошибках описания. Практические советы по проведению профильного анализа. Программный комплекс «WinXPow».

№ 9. 4 часа.

Основы рентгенофазового анализа: рентгенограмма как отпечаток пальцев химического соединения. Базы данных ICDD. Структура «карточки» в базе данных PDF-2. «Уровни качества» стандартов. Алгоритмы поиска по базе данных. Новые возможности версии PDF-4. Реализация рентгенофазового анализа в программном комплексе «WinXPow». Программа «Crystallographica Search-Match»

№ 10. 4 часа.

Распространение РИ в поликристаллическом образце. Средний коэффициент поглощения. Микроабсорбция. Взаимосвязь между объемной долей фазы и интенсивностью рефлекса. Основные «стандартные» методы количественного фазового анализа: метод прямой калибровки,

метод добавок, метод внутреннего стандарта. Метод корундовых чисел (внешнего стандарта). Метод Ритвельда как нестандартный количественный рентгенофазовый анализ. Метод $k\alpha_1$, определение абсолютных содержаний кристаллических фаз.

№ 11. 4 часа.

Особенности и отличия трех дифракционных методов. Две реализации нейтронографического эксперимента: с постоянной длиной волны и времяпролетный метод. Особенности рассеяния нейтронов. Магнитное рассеяние нейтронов. Случаи ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения. Черно-белая (Шубниковская) симметрия. Систематический (теоретико-групповой) подход к определению магнитной структуры (введение).

№ 12. 4 часа.

Геометрия скользящего пучка (grazing angle geometry). Проблема дефокуса, инструментальное оформление метода. Влияние толщины/плотности пленки на вид дифрактограммы при симметричной дифракции. Текстурирование пленок.

Преломление РИ, коэффициент преломления РИ. Явление полного внешнего отражения, понятие о рентгеновской рефлектометрии. Отражение от подложки, системы пленка-подложка, гетероструктуры. Осцилляции Киссига. Рефлектограмма и ее связь с Фурье-образом распределения электронной плотности в образце.

№ 13. 4 часа.

Постановка задачи индирования рентгенограмм. Влияние качества эксперимента.

Систематические ошибки определения положения пиков на рентгенограмме. Индирование рентгенограммы кубической сингонии. Влияние систематических погасаний. Индирование рентгенограммы средних сингоний (тетрагональной / гексагональной). Три «классические» программы автоиндирования (Treor, Ito, Dicvol). Критерии корректности индирования (Де Вольфа, Смита-Снайдера). Уточнение параметров элементарной ячейки методом МНК.

№ 14. 3 часа

Понятие о субструктуре и сверхструктуре. Проявление искажения структуры на дифракционной картине. Кратность (multiplicity) отражения. Характер расщепления рефлексов как ключ к определению типа сверхструктуры. Понятие о матрице перехода, примеры применения.

Механизмы возникновения сверхструктуры. Общий алгоритм действий при индировании методом гомологии.

№ 15. 4 часа

Сложные случаи для индирования. Неоднозначность выбора элементарной ячейки (geometrical ambiguities). Проблема «dominant zone». Преобразование различных векторов при переходе к сверхструктуре. Понятие о «нестандартных установках» пространственных групп. Алгоритмы и программы поиска сверхструктуры. Систематический подход к структурным фазовым переходам (понятие о теоретико-групповых методах, ТГ). Глэзеровская классификация искаженных перовскитов и ее развитие с использованием ТГ-методов.

№ 16. 4 часа

Соотношение операций симметрии в прямом и обратном пространствах. Закон Фриделя. Лауэ-класс кристалла. Фактор повторяемости как соотношение порядков точечных групп. Центрировки, матрицы преобразования в прямом и обратном пространствах. Систематические погасания для структур с центрировками. Влияние открытых элементов симметрии на структурную амплитуду. Систематические погасания для открытых элементов симметрии. Правила выбора пространственной группы по данным анализа дифрактограмм.

№ 17. 4 часа

Отличие порошкового и монокристалльного экспериментов, перекрывание пиков. Этапы решения структуры по порошковым данным. Экспериментальные подходы к проблеме наложения пиков. Два подхода к решению структуры по порошковым данным. Методы определения «массива $\square F \square$ »: методы Паули и Ле Бейля. Стандартные «монокристалльные» методы решения структуры: функция Паттерсона, прямые статистические методы. Методы «global optimization»: общая схема; алгоритм «simulated annealing». Метод «charge flipping», особенности.

№ 18. 3 часа

«Три уровня понимания» метода Ритвельда. Математическая основа метода. Уточняемые параметры в методе Ритвельда. Профильная функция: практические советы по схеме уточнения профильных коэффициентов. Рекомендованная последовательность уточнения параметров. Факторы недостоверности, ограничения. «Проблема отрицательных тепловых». Корреляция между параметрами: примеры, матрица корреляции. Стандартные отклонения уточняемых параметров. Разностный Фурье-синтез. Программы для уточнения структуры методом Ритвельда (GSAS, Fullprof, Rietan, Topas, Jana, Siroquant): их особенности.

Практические работы:

Практическая задача №1. 2 часа.

Профильный анализ и качественный рентгенофазовый анализ.

Практическая задача №2. 2 часа.

Анализ размеров ОКР и микронапряжений в образце.

Практическая задача №3. 6 часов.

Индексирование дифрактограммы соединений различной симметрии.

Практическая задача №4. 4 часа.

Уточнение кристаллической структуры неорганического соединения методом Ритвельда.

Практическая задача №5. 2 часа.

Теоретическая дифрактограмма

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Раздел 1. Название раздела «Теоретические основы рентгеновской дифракции»

КР№1.

1. Рассмотрите теоретически дифракцию рентгеновского излучения на одномерном кристалле (трехмерный объект с периодичностью по одному измерению и отсутствием периодичности по двум другим). Как будет выглядеть построение Эвальда в этом случае? Какой геометрический объект будет соответствовать «узлу» обратной решетки?

2. β -Ti снят на излучении CuK_α и $\text{CoK}_{\alpha 1}$ ($a=3.306\text{\AA}$, S.G. Im3m). Сколько линий будут присутствовать на рентгенограммах до $100^\circ 2\theta$, если $\text{CuK}_{\alpha 1}=1.5406$, $\text{CuK}_{\alpha 2}=1.544$, $\text{CoK}_{\alpha 1}=1.789$, $\text{CoK}_{\alpha 2}=1.793$.

3. Приведите схему дифрактометра и ход лучей (учитывая расходимость первичного пучка) для геометрии на отражение и изогнутым монохроматором на дифрагированном пучке. Кратко опишите достоинства и недостатки этой схемы.

4. При съёмке в геометрии по Брэггу-Брентано на отражение плоскость образца находится выше нулевой плоскости гониометра. Как при этом изменится вид рентгенограммы?

Раздел 2. Название раздела «Методы порошковой рентгеновской дифракции»

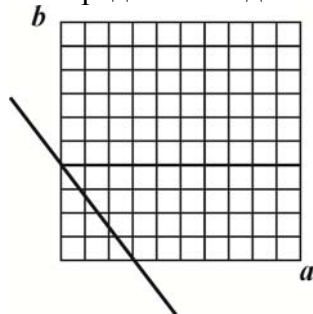
1. На рентгенограмме ромбического соединения $\text{SrTa}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ имеются следующие линии: $2.738\text{\AA}$ (400), $1.592\text{\AA}$ (243) и $2.252\text{\AA}$ (042). Определите параметры элементарной ячейки. Определите

число формульных единиц на ячейку Z , если $\rho_{\text{пикн.}}=5.11\text{г/см}^3$ ($M_{\text{Sr}}=87.62; M_{\text{Ta}}=180.95; M_{\text{V}}=50.94; M_{\text{O}}=16.0$).

2. Чем будут отличаться рентгенограммы механической смеси NaCl и AgCl и гомогенных твердых растворов на основе этих соединений ($r^{\text{Na}^+}=1.3\text{\AA}$, $r^{\text{Ag}^+}=1.44\text{\AA}$)?

3. После исследования дифрактограммы образца горной породы было обнаружено, что в смеси присутствует кальцит CaCO_3 , α -кварц и доломит $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$. Интегральные интенсивности максимальных (100%) рефлексов данных фаз составляют $1024.00 \text{ имп} \times 2\theta$ (рефлекс 104 кальцита), $3491.84 \text{ имп} \times 2\theta$ (рефлекс 101 SiO_2), $657.92 \text{ имп} \times 2\theta$ (рефлекс 104 доломита). После того, как к 1 г образца добавили 0.5 г чистого кристаллического α -кварца, интенсивности рефлексов составили 550.00, 3751.00 и 353.38 $\text{имп} \times 2\theta$, соответственно. Рассчитайте абсолютные содержания кристаллических фаз в образце, определите массовую долю аморфной фазы. Корундовые числа кальцита, кварца и доломита равны 2.00, 3.41 и 2.57, соответственно.

4. Определите индексы плоскости:



Раздел 3. Название раздела «Рентгеноструктурный анализ»

1. BaTiO_3 в высокотемпературной модификации является кубическим ($Pm-3m$, $a = 4.031 \text{\AA}$), при понижении температуры претерпевает понижение симметрии. Предположите возможную пространственную группу, напишите матрицу перехода и оцените параметры элементарной ячейки если рефлекс (100) исходной структуры расщепляется на два $(100$ и 001 , соотношение интенсивностей 2:1), а (110) – также на два $(110$ и 101 , соотношение интенсивностей 1:2).

2. $\alpha\text{-Fe}$ – пр.гр. $Im-3m$, $a = 2.86 \text{\AA}$. Посчитать интенсивность рефлексов 111 и 222 . Указать, какие допущения сделаны для полученного результата. Для упрощения расчета считайте, что

$$F_{Fe} = Z_{Fe} e^{-\frac{\sin \theta}{\lambda}}.$$

3. По приведенным данным дифрактограмму кубического соединения, по систематическим погасания рефлексов определите центрировку, наличие открытых элементов симметрии и предположите (по возможности) пространственную группу.

$d, \text{\AA}$	2θ	Q	h	k	l
5.5554	15.940	324.02			
4.5360	19.555	486.03			
3.2074	27.792	972.05			
2.9695	30.070	1134.06			
2.7777	32.200	1296.07			
2.6188	34.212	1458.08			
2.4845	36.124	1620.09			
2.3688	37.953	1782.10			
2.2680	39.710	1944.11			
2.1790	41.404	2106.12			
2.0285	44.634	2430.14			
1.9641	46.181	2592.14			

1.9055	47.689	2754.16			
1.8518	49.161	2916.16			
1.8024	50.602	3078.17			

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

1. Кристалл как высокосимметричная система. Операции симметрии для кристаллов, сингонии, пространственные группы.
2. Рентгеновское излучение (РИ) и его взаимодействие с веществом. Томсоновское и комптоновское рассеяние, фотоэффект.
3. Понятие дифракции РИ. Взаимосвязь амплитуды рассеянного излучения с электронной плотностью системы-рассеивателя.
4. Закон Брегга-Вульфа в векторной и скалярной формах. Трансляционная симметрия и ее влияние на характер дифракции РИ. Сфера Эвальда.
5. Взаимосвязь симметрии в прямом и обратном пространстве. Закон Фриделя. Лауэ-класс кристалла. Понятие о систематических погасаниях.
6. Кинематическая теория дифракции. Дифракция на кристалле как на системе атомов. Структурная амплитуда.
7. Заселенность, параметры атомного смещения. Аномальное рассеяние.
8. Дифракция на поликристаллическом образце. Формирование порошковой дифрактограммы.
9. Теоретическая дифрактограмма. Фактор повторяемости. LPG-фактор.
10. Основные геометрии съемки в порошковой дифракции. Достоинства и недостатки различных схем эксперимента. Влияние схемы эксперимента на вид дифрактограммы.
11. Источники РИ, основные типы точечных и координатных детекторов РИ. Выбор условий эксперимента, подготовка проб.
12. Профильный анализ как вариационная задача. Основные виды профильных функций. Зависимость Кальотти. Методы описания фона. Нелинейный МНК.
13. Качественный рентгенофазовый анализ. Основные принципы, базы данных ICDD.
14. Индексирование порошковых дифрактограмм. Автоматическое и ручное индексирование, уточнение параметров ячейки (МНК).
15. Метод гомологии. Матрица перехода, расщепление рефлексов. Сверхструктурные рефлексы.
16. Решение структур по порошковым дифракционным данным. Функция Паттерсона, прямые методы, методы прямого пространства, Charge flipping.
17. Метод Ритвельда. Математические основы. Порядок уточнения отдельных переменных. Метод ЛеБея, метод Паули.
18. Текстура. Методы описания текстуры образцов, причины текстурирования.
19. Влияние микроструктуры образца на вид дифрактограммы. Теорема о дифракции на конечном кристалле. Влияние размеров ОКР на вид дифрактограммы. Методы определения размеров ОКР и концентрации микронапряжений.
20. Микронапряжения и их влияние на вид дифрактограммы. Методы определения размеров ОКР и концентрации микронапряжений. Понятие об остаточных напряжениях.
21. Количественный рентгенофазовый анализ.
22. Дифракция нейтронов. Определение магнитной структуры вещества.
23. Дифракция на тонких пленках. Рентгеновская рефлектометрия.
24. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. Теоретическое описание явления. Понятие дифракционного контраста.
25. Понятие об электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения.

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. Л.М.Ковба «Рентгенография в неорганической химии», Изд.-во МГУ, 1991.
2. А.Вест «Химия твёрдого тела», тт.1,2, Москва, Изд.-во Мир 1988.
3. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ, тт.1,2, Изд.-во МГУ 1964
4. Л.А.Асланов «Экспериментальные методы рентгеноструктурного анализа», Изд.-во МГУ 1981.

Дополнительная литература

1. Л.А.Асланов, Треушников «Теоретические основы дифракции рентгеновских лучей», Изд.-во МГУ 1985.
2. «International Tables for X-ray Crystallography», England, Birmingham: The Kynoch Press, 1974, v.1.
3. «Use of the Powder Diffraction File», JCPDS — International Centre for Diffraction Data, Edited by R.Jenkins, R.Anderson and G.J.McCarthy, 1991.
4. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм, М., 1972
5. STADI/P User Manual, Stoe&GmbH, 1992
6. P.J.Goodhew, F.J.Humphreys «Electron Microscopy and Analysis», 2nd ed., London, Taylor&Francis, 1988.
7. Fundamentals in Crystallography. Oxford Press, 1994

7.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

WinXpow, Crystallographica Search-Match, база данных дифракционных стандартов ICDD, программы для уточнения структуры методом Ритвельда (GSAS, Fullprof, Rietan, Jana)

7.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный класс

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

9. Разработчик (разработчики) программы.

к.х.н. А.С. Чижов, к.х.н. Д.М. Цимбаренко