

Программа утверждена на заседании
Ученого Совета химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Протокол № 4 от 29 мая 2014 г.

Рабочая программа дисциплины (модуля)

1. Наименование дисциплины (модуля): **Рентгеновская спектроскопия для физико-химического анализа.**

Краткая аннотация:

Спецкурс предназначен для аспирантов, выполняющих диссертационную работу по тематике, относящейся к одному из разделов структурной неорганической химии, химии твердого тела, химического материаловедения и радиохимии. В нем изложены физические принципы рентгеновской спектроскопии и ее применение в физико-химическом анализе.

2. Уровень высшего образования– подготовка научно-педагогических кадров в аспирантуре

3. Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки, направленность (Профиль) Радиохимия.

4. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок 1 «Дисциплины».

5. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Формируемые компетенции (код компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<i>УК-1</i> способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	<i>B1 (УК-1)</i> Владеть навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях
<i>УК-2</i> способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки	<i>З1 (УК-2)</i> Знать методы научно-исследовательской деятельности

<p><i>ОПК-1</i> способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий</p>	<p><i>У1 (ОПК-1)</i> Уметь выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования</p>
<p><i>ПК-12</i> способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.14 Радиохимия</p>	<p><i>З3 (ПК-12)</i> Знать современное состояние науки в области электронного строения соединений радиохимии и практического использования рентгеновской спектроскопии для изучения физико-химических свойств соединений радионуклидов</p> <p><i>У2 (ПК-12)</i> Уметь анализировать литературный теоретический и экспериментальный материал в области современной радиохимии</p> <p><i>У4 (ПК-12)</i> Уметь решать конкретные задачи профессиональной деятельности с применением рентгеновских спектральных методов</p> <p><i>В2 (ПК-12)</i> Владеть навыками применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p> <p><i>В3 (ПК-12)</i> Владеть методами планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных</p>

6. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:
Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетных единицы, всего 108 часов, из которых 34 часа составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (24 часов занятия лекционного типа, 6 часов групповые консультации, 4 - мероприятия промежуточной аттестации), 74 часа составляет самостоятельная работа аспиранта.

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.
 В специалитете или магистратуре должна быть освоена дисциплина «Современные методы диагностики материалов».

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего
Использование рентгеновского и синхротронного излучения для получения химической информации (элементный и ионный количественный анализ, электронное строение и природа химической связи) на основании интенсивностей линии, величин их сдвигов ΔЕ, параметрам структуры по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эмиссионной спектроскопии, спектроскопии поглощения и Оже-спектроскопии. Определение полной и парциальных плотностей состояний валентных электронов соединений тяжелых элементов.	12	4					4			8

Химическая диагностика посредством анализа структуры рентгеновских спектров.										
Физические принципы рентгеновской спектроскопии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры, эмиссионные спектры, Оже-спектры, спектры поглощения.	16	4		2			6			10
Параметры рентгеновских спектров. Химический сдвиг. Причины появления химических сдвигов и их интерпретация. Калибровка рентгеновских спектров по энергии. Пересчет относительных энергий связи по отношению к «стандартным эталонам»).	12	2		2			4			8
Спин-орбитальное и мультиплетное взаимодействие, многоэлектронное возбуждение, динамический эффект и их проявление в рентгеновских спектрах.	6	2					2			4
Соотношение между интенсивностями компонент спин-орбитального дублета и мультиплета. Влияние ориентации образца относительно оси наблюдения на форму и интенсивность рентгеновских линий. Причины асим-	6	2					2			4

метрии линий.										
Примеры интерпретации структуры спектров, связанной с мультиплетным расщеплением и многоэлектронным возбуждением, ионов 3d, 4f, 5f переходных металлов в соединениях..	12	2		2			4			8
Применение рентгеновской спектроскопии для определения полной и парциальных плотностей состояний валентных электронов соединений 3d, 4f, 5f переходных элементов периодической таблицы.	6	2					2			4
Примеры интерпретации рентгеновских спектров ионов 3d, 4f, 5f металлов в соединениях с различными структурой и магнитными свойствами..	6	2					2			4
. Применение рентгеновской спектроскопии для определения высоких степеней окисления и спинового состояния 3d металлов в соединениях.	6	2					2			4
Применение рентгеновской спектроскопии для исследования кристаллохимии и особенностей при-	6	2					2			4

роды химической связи в соединениях лантанидов и актинидов.										
Промежуточная аттестация <u>зачет</u>	20						4			16
Итого	108	24		6			34			74

8. Образовательные технологии

Используются следующие технологии: проблемно-ориентированные лекции, лекции-демонстрации, интерактивные лекции. Лекции читаются ведущими учеными Московского университета и приглашенными профессорами – российскими и зарубежными учеными с мировым именем, специализирующимися в области современной радиохимии.

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

Аспирантам предоставляется программа курса, план занятий и перечень домашних заданий. По теме каждой лекции указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы. Аспиранты также снабжаются инструкциями по практической работе.

10. Ресурсное обеспечение:

Основная литература

1. Siegbahn K., Nordling C., Johanson G. et al. ESCA Applied to Free Molecules. - Amsterdam-London: Publ. Co., 1969, 200 p.
2. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. - М.: Мир, 1971, 493 с.
3. Siegbahn K. Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter. - Rev. Modern Phys., 1982, v. 54, No.3 p. 709-728.
4. Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров. // Успехи химии. 1996. Т. 65, N 10. С. 895 – 919.
5. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов. // Успехи химии. 2002. Т. 71, N 5. С. 403 – 441.
6. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров соединений легких актинидов. // Успехи химии. 2004. Т. 73, N 6. С. 588 – 631.
7. Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В. Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987, 335 с.
8. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. - Киев: Наукова думка, 1978, 335 с.

9. Нефедов В.И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. - В кн.: Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1973, т. 1, с. 5-147.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. - М.: Химия, 1984, 255 с.
11. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003, 329 с.
12. Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. - Киев: Наукова думка, 1972, 316 с.
13. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. М.: Мир, 1987, 598 с.
14. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. Пер. с нем. 1981, 420 с.

Лекционные занятия проводятся в специально оборудованных аудиториях.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

Тетерин Юрий Александрович д.ф.м.н., профессор, [Teterin YA@nrcki.ru](mailto:Teterin_YA@nrcki.ru)

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

1. Планируемые результаты обучения для формирования компетенций п.5 и соответствующие им критерии оценивания приведены в Приложении 1.
2. Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала

Образцы оценочных средств, в том числе в виде:

-контрольных вопросов;

Энергия связи $Pu4f_{7/2}$ -электронов в металле плутония равна 421.1 эВ, а в оксиде плутония 426.1 эВ. В каком валентном состоянии находится плутоний в этом оксиде? (Pu^{4+}).

Величина спин-орбитального расщепления в спектре РФЭС $Am4f$ -электронов диоксида америция AmO_2 равна 14.0 эВ. Чему равна энергия спин-орбитального взаимодействия этих электронов? ($\Delta E_{j,j-1} = a$; 4)

В оксиде марганца MnO_x величина мультиплетного расщепления линии $Mn3s$ -электронов равна 4.2 эВ. Чему равно x ? Сколько неспаренных электронов n содержит ион марганца? ($\Delta E_{ms} \sim (2S+1)$, $x=4$; $n=3$).

Полуширина линии Ti3s-электронов TiO₂ равна 2.7 эВ, полуширина этой линии для FeTiO₃ равна 3.7 эВ. Уширение (расщепление на две линии) произошло за счет косвенного обменного взаимодействия с индуцированием заряда Q на ион Ti. Какова величина заряда Q в электронах? ($Q \approx 1 e$).

В ряду уранильных соединений длина связи R(Å) в уранильной группе UO₂²⁺ уменьшается. С использованием схемы МО уранильной группы UO₂²⁺ сказать, как изменится при этом расщепление между двумя максимумами спектра РФЭС в области линии Ubr_{3,2}-электронов? (уменьшится).

Полуширина линии спектра РФЭС Ti3s-электронов для TiO₂ равна 2.7 эВ, а энергия связи этих электронов равна 62.9 эВ. Как изменится величина полуширины такой линии, если энергия связи электронов будет уменьшаться? Чему равно время жизни дырки после фотоэмиссии Ti3s-электрона? ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$; $2.4 \cdot 10^{-14}$ с).

-полного перечня вопросов к зачёту:

1. Рентгеновское и синхротронное излучение. Формула Вульфа – Брега. Закон Мозли. Спектрометр Брега.
2. Кванты света. Постоянная Планка. Постулаты Бора. Энергия рентгеновского уровня. Электронные переходы между уровнями и правила отбора. Соотношения неопределенности Гейзенберга.
3. Длина волны Л. де Бройля, форма и ширина линий. Формула плоской волны. Операторы. Уравнение Шредингера. Собственные функции и собственные значения для атома. Квантовые числа.
4. Приближение МО ЛКАО при рассмотрении химической связи молекул. Концепция внутренних валентных МО.
5. Основное и дырочные состояния. Природа формирования электронных и рентгеновских спектров. Теорема Купманса.
6. Основное уравнение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Степень окисления элементов и химический сдвиг линий, элементный и ионный анализ и площадь линий таких спектров.
7. Концепция внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей соединений, структура спектров РФЭС валентных электронов и связь ее параметров с физико-химическими свойствами таких соединений. Резонансная эмиссия валентных электронов.
8. Физико-химические свойства соединений и структура их спектров РФЭС электронов внутренних уровней (спин-орбитальное и мультиплетное расщепление, индукция заряда на диамагнитные центры, многоэлектронное возбуждение, динамический эффект).
9. Энергия рентгеновского уровня. Соотношение неопределенностей Гейзенберга, правила отбора и ширина линий спектров. Степень окисления элементов и химический сдвиг линий рентгеновских эмиссионных спектров, элементный и ионный анализ вещества.
10. Концепция внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей соединений, структура рентгеновских эмиссионных спектров и связь ее параметров с физико-химическими свойствами соединений. Резонансные спектры эмиссии с участием валентных электронов.
11. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Основное уравнение РФЭС. Химический сдвиг. Элементный и ионный анализ вещества. Механизмы возникновения сложной структуры спектров и связь параметров такой структуры с физико-химическими свойствами.

12. Резонансная эмиссия валентных электронов. Парциальная плотность электронов внешних и внутренних валентных молекулярных орбиталей.

13. Оже-спектроскопия. Элементный анализ вещества. Зависимость параметров Оже-спектров от угла выхода электронов в анизотропных кристаллах. Определение парциальной плотности O_{2p} -электронов кислорода в оксидах металлов.

14. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия. Определение парциальной плотности занятых валентных электронных состояний. Резонансная рентгеновская эмиссионная спектроскопия.

15. Рентгеновские спектры поглощения. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (XANES). Далекая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (EXAFS). Связь параметров тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения с физико-химическими свойствами вещества.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

Зачет проводится по билетам; билет включает 2 вопроса. В случае, если на все вопросы были даны удовлетворительные ответы, аспирант получает зачет. Ведомость приема зачета подписывается членами комиссии.

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине «Рентгеновская спектроскопия для физико-химического анализа» на основе карт компетенций выпускников

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) и ШКАЛА оценивания					ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНИВАНИЯ*
	1	2	3	4	5	
<i>B1 (УК-1) Владеть</i> навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но не систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	Успешное и систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	ПКЗ на предмет установления последовательности действий при решении поставленной задачи с учетом знаний и навыков, полученных в курсе
<i>31 (УК-2) Знать</i> методы научно-исследовательской деятельности	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о методах научно-исследовательской деятельности	Неполные представления о методах научно-исследовательской деятельности	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы представления о методах научно-исследовательской деятельности	Сформированные систематические представления о методах научно-исследовательской деятельности	Индивидуальное собеседование

<p><i>У1 (ОПК-1)</i> Уметь выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования</p>	<p>Отсутствие умений</p>	<p>Частично освоенное умение в области экспериментальных и расчетно-теоретических методах рентгеновской спектроскопии</p>	<p>В целом успешное, но не систематическое умение применять экспериментальные и расчетно-теоретические методы рентгеновской спектроскопии</p>	<p>В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение применять экспериментальные и расчетно-теоретические методы рентгеновской спектроскопии</p>	<p>Успешное и систематическое умение применять экспериментальные и расчетно-теоретические методы рентгеновской спектроскопии</p>	<p>Подбор методического инструментария для проведения исследования при индивидуальном собеседовании</p>
<p><i>33 (ПК-12)</i> Знать современное состояние науки в области электронного строения соединений радиохимии и практического использования рентгеновской спектроскопии для изучения физико-химических свойств соединений радионуклидов</p>	<p>Отсутствие знаний</p>	<p>Фрагментарные представления о современном состоянии науки в области радиохимии и практического использования рентгеновских методов.</p>	<p>Неполные представления о современном состоянии науки в области радиохимии и практического использования рентгеновских методов.</p>	<p>Сформированные, но содержащие отдельные пробелы, представления о современном состоянии науки в области радиохимии рентгеновских методов.</p>	<p>Сформированные систематические представления о современном состоянии науки в области радиохимии и практического использования рентгеновских методов.</p>	<p>индивидуальное собеседование; письменные ответы на вопросы.</p>
<p><i>У2 (ПК-12)</i> Уметь анализировать литературный</p>	<p>Отсутствие умений</p>	<p>Испытывает затруднения при формулировке ос-</p>	<p>Допускает многочисленные ошибки при выявлении ло-</p>	<p>Допускает отдельные ошибки при выявлении логиче-</p>	<p>Умеет установить логическую взаимосвязь между по-</p>	<p>ПКЗ: установление последователь-</p>

теоретический и экспериментальный материал в области современной радиохимии		новых тенденций развития современной радиохимии	гической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области радиохимии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	ской взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области радиохимии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	лученными фундаментальными знаниями в области радиохимии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	ности действий при решении поставленной задачи (описать алгоритм выполнения действия)
<i>У4 (ПК-12)</i> Уметь решать конкретные задачи профессиональной деятельности с применением рентгеновских спектральных методов	Отсутствие умений	Испытывает затруднения при решении конкретных задач современной радиохимии	Допускает многочисленные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области радиохимии	Допускает отдельные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области радиохимии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	Умеет установить логическую взаимосвязь между полученными фундаментальными знаниями в области радиохимии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	ПКЗ: установление последовательности действий при решении поставленной задачи (описать алгоритм выполнения действия); подготовка и проведение бесед, дискуссий
<i>В3 (ПК-12)</i> Владеть методами планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных.	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных	В целом успешное, но не систематическое применение навыков их задач планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных	Успешное и систематическое применение навыков планирования эксперимента и обработки рентгеновских спектральных данных	ПКЗ на предмет установления последовательности действий при решении поставленной задачи с учетом знаний и навыков, полученных в курсе

<p><i>B2 (ПК-12)</i> Владеть навыками применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p>	<p>Отсутствие навыков</p>	<p>Фрагментарное применение навыков применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p>	<p>В целом успешное, но не систематическое применение навыков применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p>	<p>В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p>	<p>Успешное и систематическое применение навыков применения радионуклидов и испускаемых ими ионизирующих излучений в науке, технике и медицине, математическим и программным обеспечением для решения задач фундаментальной радиохимии</p>	<p>ПКЗ на предмет установления последовательности действий при решении поставленной задачи с учетом знаний и навыков, полученных в курсе</p>
---	---------------------------	---	---	---	--	--