

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

УТВЕРЖДАЮ  
Декан химического факультета,  
Акад. РАН, профессор



/С.Н.Калмыков/  
«30» августа 2022 г.

## **РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

**Рентгеновская спектроскопия для физико- химического анализа**

**X-ray spectroscopy for physical and chemical analysis ,**

**Уровень высшего образования:**

Программа подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре  
Радиохимия (104-01-00-1413-хн)

Москва 2022

1. Краткая аннотация:

Название дисциплины - Рентгеновская спектроскопия для физико- химического анализа (X-ray spectroscopy for physical and chemical analysis)

**Цель** изучения дисциплины – курс 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 кадров высшей квалификации

3. Научная специальность: **1.4.13** Радиохимия, область науки: 1. Естественные науки

4. Место дисциплины (модуля) в структуре Программы аспирантуры: дисциплина по выбору

5. Объем дисциплины (модуля) составляет 2 зачетные единицы, всего 72 часа, из которых 56 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (18 часов занятия лекционного типа, 36 часов занятий семинарского типа, 2 часа мероприятия текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации), 16 часов составляет самостоятельная работа учащегося.

6. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия. На предыдущих уровнях высшего образования должны быть освоены общие курсы:

1. «Математический анализ»,
2. «Линейная алгебра»,
3. «Теория вероятностей»,
4. «Органическая химия»,
5. «Аналитическая химия»,
6. «Современные методы диагностики материалов».

7. 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	
Тема 1.	4	1	2				3	1		1	
Тема 2.	4	1	2				3	1		1	
Тема 3.	8	2	4				6	2		2	
Тема 4.	7	2	4				6	1		1	
Тема 5.	8	2	4				6	2		2	
Тема 6.	8	2	4				6	2		2	
Тема 7.	8	2	4				6	2		2	
Тема 8.	8	2	4				6	2		2	
Тема 9.	8	2	4				6	2		2	
Тема 10.	7	2	4				6	1		1	
<b>Промежуточная аттестация зачет</b>	<b>2</b>		<b>2</b>								
<b>Итого</b>	<b>72</b>	<b>18</b>	<b>36</b>				<b>2</b>	<b>56</b>	16	<b>16</b>	

Содержание:

Тема 1. 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  $E_b$ , 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. Химическая диагностика посредством анализа структуры рентгеновских спектров.

Тема 2. Физические принципы рентгеновской спектроскопии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры, эмиссионные спектры, Оже-спектры, спектры поглощения.

Тема 3. 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»).

Тема 4. Спин-орбитальное и мультиплетное взаимодействие, многоэлектронное возбуждение, динамический эффект и их проявление в рентгеновских спектрах.

Тема 5. Соотношение между интенсивностями компонент спин-орбитального дублета и мультиплета. Влияние ориентации образца относительно оси наблюдения на форму и интенсивность рентгеновских линий. Причины асимметрии линий.

Тема 6. Примеры интерпретации структуры спектров, связанной с мультиплетным расщеплением и многоэлектронным возбуждением, ионов 3d, 4f, 5f переходных металлов в соединениях.

Тема 7. Применение рентгеновской спектроскопии для определения полной и парциальных плотностей состояний валентных электронов соединений 3d, 4f, 5f переходных элементов периодической таблицы.

Тема 8. Примеры интерпретации рентгеновских спектров ионов 3d, 4f, 5f металлов в соединениях с различными структурой и магнитными свойствами.

Тема 9. Применение рентгеновской спектроскопии для определения высоких степеней окисления и спинового состояния 3d металлов в соединениях.

Тема 10. Применение рентгеновской спектроскопии для исследования кристаллохимии и особенностей природы химической связи в соединениях лантанидов и актинидов.

## 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.

Материально-техническое обеспечение: лекционные занятия проводятся в аудиториях, оборудованных техникой для демонстрации презентаций.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

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

### Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

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? ( $\Delta E_{J,J-1} = aJ; 4$ )

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  $TiO_2$  равна 2.7 эВ, полуширина этой линии для  $FeTiO_3$  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  $R(\text{Å})$  в уранильной группе  $UO_2^{2+}$  уменьшается. С использованием схемы МО уранильной группы  $UO_2^{2+}$  сказать, как изменится при этом расщепление между двумя максимумами спектра РФЭС в области линии  $U6p_{3.2}$ -электронов? (уменьшится).

Полуширина линии спектра РФЭС  $Ti3s$ -электронов для  $TiO_2$  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? ( $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ ; уменьшится;  $2.4 \cdot 10^{-14}$  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 O2p- 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**

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
<b>Оценка Результат</b>	<b>Незачёт (2)</b>	<b>Зачёт (3)</b>	<b>Зачёт (4)</b>	<b>Зачёт (5)</b>
<b>Знания</b>	Отсутствие базовых знаний о современных концепциях и направлениях развития радиохимии	Общие, но неглубокие знания о современных концепциях и направлениях развития радиохимии	Общие, но не структурированные знания о современных концепциях и направлениях развития радиохимии	Сформированные систематические знания о современных концепциях и направлениях развития радиохимии
<b>Умения</b>	Отсутствие умения применять знания о современном состоянии радиохимии для решения научных задач	В целом успешное, но не систематическое умение применять знания о современном состоянии радиохимии для решения научных задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение применять знания о современном состоянии радиохимии для решения научных задач (допускает неточности непринципиального характера)	Успешное и систематическое умение применять знания о современном состоянии радиохимии для решения научных задач
<b>Навыки (владения)</b>	Отсутствие навыков решения задач современной радиохимии	Наличие навыков решения задач современной радиохимии	В целом, сформированные навыки решения задач современной радиохимии, но не в активной форме	Сформированные навыки решения задач современной радиохимии, применяемые при решении практических задач

Зачет \*(или экзамен)\* проходит по билетам, каждый из которых включает три теоретических вопроса. Уровень знаний аспиранта \*оценивается\* по каждому вопросу на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

В случае, если на все вопросы был дан ответ, оцененный не ниже, чем «удовлетворительно», аспирант получает общую оценку «зачтено» \*(или средний балл в случае экзамена)\* и допускается к итоговой аттестации.