

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования_
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»**

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО

решением президиума Ученого совета ННГУ

протокол № 1 от 16.01.2024 г.

Рабочая программа дисциплины

Физические методы исследования

Уровень высшего образования

Бакалавриат

Направление подготовки / специальность

04.03.01 - Химия

Направленность образовательной программы

Химия и материаловедение

Форма обучения

очная

г. Нижний Новгород

2024 год начала подготовки

1. Место дисциплины в структуре ОПОП

Дисциплина Б1.О.03.14 Физические методы исследования относится к обязательной части образовательной программы.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями и индикаторами достижения компетенций)

Формируемые компетенции (код, содержание компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), в соответствии с индикатором достижения компетенции		Наименование оценочного средства	
	Индикатор достижения компетенции (код, содержание индикатора)	Результаты обучения по дисциплине	Для текущего контроля успеваемости	Для промежуточной аттестации
ОПК-3: Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники	ОПК-3.1: Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности.	ОПК-3.1: Владеть навыками построения теоретических и эмпирических моделей при решении задач химической направленности. Уметь применять математические модели для обработки результатов изучения свойств процессов. Знать современные подходы к обработке результатов эксперимента	Контрольная работа	Экзамен: Задачи Контрольные вопросы
ОПК-4: Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач	ОПК-4.1: Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности. ОПК-4.2: Обрабатывает данные с использованием стандартных способов аппроксимации численных характеристик. ОПК-4.3: Интерпретирует результаты химических наблюдений с использованием физических законов и представлений.	ОПК-4.1: Владеть методиками анализа веществ с использованием современного аналитического оборудования в рамках методов ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, колебательной, микроволновой и электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии. Уметь выбирать метод исследования для получения необходимой информации при характеристике веществ. Знать основные законы физики и химии, необходимые для корректной постановки и проведения эксперимента по изучению свойств химических соединений с помощью инструментальных методов.	Контрольная работа	Экзамен: Контрольные вопросы

		<p>ОПК-4.2: Владеть навыками обработки данных с последующей интерпретацией полученных результатов. Уметь исследовать числовые характеристики и качественные свойства объекта при помощи аппроксимации. Знать фундаментальные основы математики и физики для решения задач.</p> <p>ОПК-4.3: Владеть физическими основами методов исследования для интерпретации полученных в результате химического эксперимента данных. Уметь применять знания в области физики, математики и химии для описания наблюдаемых явлений. Знать рамки применимости теоретических знаний и практических навыков для решения тех или иных исследовательских задач.</p>		
<p>ОПК-5: Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности</p>	<p>ОПК-5.1: Использует современные ИТ-технологии при сборе, анализе, обработке и представлении информации химического профиля.</p>	<p>ОПК-5.1: Владеть навыками работы с базами данных при изучении химических веществ. Уметь осуществлять корректный поиск требуемой информации при интерпретации полученных результатов экспериментов. Знать основные основных требования информационной безопасности при сборе, анализе, обработке и представлении информации.</p>	Контрольная работа	<p>Экзамен: Задачи Контрольные вопросы</p>

3. Структура и содержание дисциплины

3.1 Трудоемкость дисциплины

	очная
--	-------

Общая трудоемкость, з.е.	5
Часов по учебному плану	180
в том числе	
аудиторные занятия (контактная работа):	
- занятия лекционного типа	64
- занятия семинарского типа (практические занятия / лабораторные работы)	64
- КСР	2
самостоятельная работа	14
Промежуточная аттестация	36
	Экзамен

3.2. Содержание дисциплины

(структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий)

Наименование разделов и тем дисциплины	Всего (часы)	в том числе			
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них			Самостоятельная работа обучающегося, часы
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа (практические занятия/ лабора- торные работы), часы	Всего	
	о Ф о	о Ф о	о Ф о	о Ф о	о Ф о
Тема 1. Общая характеристика и классификация методов исследования	5	4	0	4	1
Тема 2. Метод ядерного магнитного резонанса	15	6	8	14	1
Тема 3. Метод электронного парамагнитного резонанса	15	6	8	14	1
Тема 4. Методы квадрупольного и гамма - резонанса ядер	16	6	8	14	2
Тема 5. Микроволновая спектроскопия	15	6	8	14	1
Тема 6. Колебательная спектроскопия	15	6	8	14	1
Тема 7. Методы электронной УФ-спектроскопии	13	4	8	12	1
Тема 8. Дифракционные методы	15	6	8	14	1
Тема 9. Методы масс-спектрометрии	13	4	8	12	1
Тема 10. Методы рентгеновской и фотоэлектронной (ФЭС) спектроскопии	5	4	0	4	1
Тема 11. Методы исследования оптически активных веществ	5	4	0	4	1
Тема 12. Термические методы исследования	5	4	0	4	1
Тема 13. Методы микроскопии	5	4	0	4	1
Аттестация	36				
КСР	2			2	
Итого	180	64	64	130	14

Содержание разделов и тем дисциплины

1. Общая характеристика и классификация методов исследования.

Физические свойства атомов и молекул. Методы определения физических свойств. Прямая и обратная задачи. Понятие корректно и некорректно поставленных задач.

Спектр электромагнитного излучения. Взаимодействие излучения с веществом: поглощение, испускание, рассеяние. Спектроскопические и дифракционные методы. Соотношение амплитуд рассеяния в дифракционных методах. Области применения рентгенографии, электронографии и нейтронографии в химии. Энергетические характеристики различных методов спектроскопии. Способы выражения спектра электромагнитного излучения.

Чувствительность и разрешающая способность методов. Характеристическое время методов.

Возможности методов и области их применения. Зависимость результатов одних методов от наличия данных других методов. Интеграция физических и химических методов исследования.

2. Метод ядерного магнитного резонанса.

Физические основы явлений ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Снятие вырождения спиновых состояний в постоянном магнитном поле. Спин ядра. Ядерный g-фактор. Ядерный магнетон.

Относительная чувствительность ядер к протонам. Условие ЯМР. Заселённость уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала.

Химический сдвиг и спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра.

Спектр низкого разрешения. Абсолютный, истинный и относительный химические сдвиги, их определение и использование в химии. Шкалы химических сдвигов в протонном магнитном резонансе.

Правила отбора. Основные параметры линии спектра (ширина, форма, амплитудная и интегральная интенсивности, резонансная частота). Спин-спиновое взаимодействие ядер и его природа.

Мультиплетная структура спектров ЯМР, распределение интенсивности, правило сумм. Константы спин-спинового взаимодействия.

Анализ спектров ЯМР первого и не первого порядков. Приложение спектров ЯМР в химии. Протонный магнитный резонанс. ЯМР на углероде-13 и других ядрах. Метод двойного резонанса. Изучение быстротекущих процессов (химического обмена ядер, внутреннего вращения). Химическая поляризация ядер. Структурный анализ.

Техника и методика эксперимента ЯМР. Блок-схема спектрометра ЯМР. Типы спектрометров. Фурье-спектроскопия и двумерная спектроскопия ЯМР. Зависимость спектров ЯМР от условий съемки (растворителей, однородности поля, скорости развертки и т.д.). Характер образцов. Достоинства и ограничения метода ЯМР и сравнение его с другими методами.

3. Метод электронного парамагнитного резонанса.

Физические основы явления электронного парамагнитного (спинового) резонанса (ЭПР). Поведение электрона в магнитном поле. Спин электрона. Условие ЭПР. Же-фактор и его значение. Магнетон Бора. Нормальный и аномальный эффекты Зеемана. Спин-решеточная (продольная) и спин-спиновая (поперечная) релаксации. Тонкая структура спектров ЭПР. Крамеровское расщепление в отсутствие внешнего магнитного поля, в нулевом поле, для анизотропных систем. Правила отбора. Эффективное квантовое число, g - фактор ионов переходных металлов. Примеры.

Структурные исследования в методе ЭПР. Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии с одним или несколькими ядрами. Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Мультиплетность и распределение интенсивности спектра ЭПР. Треугольник Паскаля. Основные параметры линии спектра ЭПР (резонансное значение напряженности магнитного поля и g -фактор, интенсивность, ширина и форма линии). Механизмы СТВ. Вид спектра ЭПР для изотропных и анизотропных систем.

Применение метода ЭПР в химии. Изучение механизмов химических реакций. Химическая поляризация электронов. Стабилизация и определение свободных радикалов и других парамагнитных центров.

Органические и неорганические радикалы, ион-радикалы, молекулы в триплетном состоянии, комплексы переходных металлов, F- и V- центры. Методы спиновых меток и спиновых ловушек. Блок - схема ЭПР - спектрометра. Особенности эксперимента, достоинства и недостатки метода.

4. Метод ядерного квадрупольного резонанса.

Принципы метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Ядерный квадруполь, его размерность и

симметрия. Градиент электрического поля и его взаимодействие с ядром. Константы квадрупольного взаимодействия. Квадрупольные уровни энергии при аксиальной симметрии поля. Параметр асимметрии поля и уровни энергии.

Приложение метода ЯКР в химии и его возможности, интенсивность, ширина, частота и мультиплетность переходов в ЯКР. Химическая и кристаллографическая неэквивалентности ядерных квадрупольей. Зеемановское расщепление в ЯКР. Незаконченность теории, особенность эксперимента. Примеры.

5. Метод ядерного гамма - резонанса.

Эффект Мессбауэра и условия его наблюдения. Ядерная изомерия. Энергия отдачи и доплеровское уширение. Энергия испускаемых и поглощаемых гамма-квантов. Получение мессбауэровских спектров и их интерпретация в химии. Влияние химического окружения ядер на эффект Мессбауэра. Химический (изомерный) сдвиг. Квадрупольные и магнитные взаимодействия. Возможности применения эффекта Мессбауэра в химии и его ограничения. Квадрупольное расщепление и изомерные сдвиги для высоко - и низкоспиновых комплексов железа. Техника и особенности эксперимента.

6. Микроволновая спектроскопия.

Полная энергия молекулы как сумма электронной, колебательной и вращательной составляющих.

Приближение Борна-Оппенгеймера. Вращательные состояния двухатомной молекулы согласно квантовой механике в приближении жесткого и нежесткого (колеблющегося) ротатора. Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения. Системы вращательных уровней энергии и их заселенность. Функция распределения. Энергетические переходы.

Взаимодействие полярной молекулы с электростатическим полем. Поляризация диэлектрика.

Ориентационная поляризация и ее связь с диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом молекул. Эффект Штарка. Средний дипольный момент по всем уровням вращательной энергии.

Определение дипольного момента в газах (первый метод Дебая) и растворах (второй метод Дебая).

Условия измерений дипольных моментов молекул. Применение данных по дипольным моментам молекул для определения их симметрии и конформации.

Методы наблюдения вращательных спектров. Спектры поглощения, испускания и рассеивания.

Основные характеристики и способы выражения спектра электромагнитного излучения. Условия получения микроволнового спектра полярными молекулами. Область частот. Матричный элемент дипольного момента перехода. Правила отбора. Интенсивность линий в спектрах. Барьер вращения метильной группы, определяемый из микроволновых спектров. Приближение большого барьера вращения. Определение геометрических параметров молекул из микроволновых спектров. Метод изотопического замещения. Физический смысл параметров: r_e , r_0 , r_s , r_z , r_g . Примеры. Вращательные спектры многоатомных молекул. Линейные молекулы. Молекулы типа симметричного, сферического и асимметричного волчков. Система вращательных уровней энергии многоатомных молекул.

Определение дипольных моментов молекул из микроволновых спектров.

Вращательные спектры комбинационного рассеяния (КР) двухатомных и многоатомных молекул. Схема эксперимента. Использование лазера. Условия получения и вид спектра. Правила отбора. Определение геометрических параметров неполярных молекул. Ограничение метода. Схемы радиоспектрометров. Использование Фурье-спектрометров для исследования ван-дер-ваальсовых молекул и малостабильных молекул.

7. Колебательная спектроскопия.

Колебательные состояния молекул согласно классической теории. Колебательные степени свободы.

Колебания двухатомной молекулы. Функция гармонического осциллятора. Ангармонический осциллятор. Потенциал Морзе. Силовая постоянная молекулы. Частота колебаний. Уравнения движения ядер в двух- и многоатомных молекулах. Нормальные координаты и колебания. Формы и частоты нормальных колебаний. Валентные, деформационные плоскостные и внеплоскостные, маятниковые, крутильные, веерные, пульсационные, зонтичные, ножничные и другие виды нормальных колебаний.

Симметрия нормальных колебаний, координаты симметрии.

Квантово-механический подход к описанию колебательных состояний молекул. Колебательная волновая

функция. Уровни колебательной энергии двух- и многоатомных молекул в приближении гармонического и ангармонического осцилляторов. Коэффициент ангармоничности. Энергия диссоциации двухатомной молекулы. Фундаментальные, обертоновые, составные и разностные частоты. Резонанс Ферми. Формы нормальных колебаний и система колебательных уровней энергии молекул H_2O и CO_2 .

Методы наблюдения колебательных спектров. Спектры испускания, поглощения (ИК-спектры) и комбинационного рассеяния (КР-спектры). Правила отбора для колебательных и колебательно-вращательных спектров. Интенсивность линий в спектрах. Вращательная структура в колебательных спектрах ИК поглощения (Р- и R- ветви) и в спектрах КР (О-, Q- и S- ветви). Вид спектров.

Интенсивность линий в спектрах.

Анализ нормальных колебаний по экспериментальным данным. Сопоставление ИК- и КР- спектров и выводы о симметрии молекулы. Правило исключения. Использование контуров вращательной структуры ИК-полос поглощения газов для интерпретации спектра. Характеристичность нормальных колебаний. Концепция групповых частот и её недостатки.

Применение методов колебательной спектроскопии для количественного и качественного анализа веществ и другие применения в химии. Органические и неорганические вещества. Полимеры. Проблема окружающей среды.

Техника и методики ИК и КР спектроскопии. Выбор оптимальных условий получения ИК спектров. Методы подготовки образцов. Прозрачные материалы. Аппаратура ИК спек-троскопии. Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для «неудобных» объектов (смолы, пищевые продукты, сырая резина и т.п.). Аппаратура спектроскопии КР. Лазерные источники возбуждения. Сравнение методов ИК и КР спектроскопии, их достоинства и недостатки.

8. Методы электронной УФ-спектроскопии

Теория молекулярных орбиталей (МО) как основа интерпретации электронных спектров. МО двухатомных молекул. Молекулярные термы и принципы их классификации. Характеристики электронных состояний многоатомных молекул: энергия, волновые функции, мультиплетность, время жизни. Симметрия и номенклатура электронных состояний молекул. Энергетические переходы и возникновение спектров поглощения органических молекул. Квантово-механическая вероятность перехода и сила осциллятора. Дипольный момент перехода и коэффициент Эйнштейна B_{12} . Классификация переходов по Малликену и Каша. Переходы классов $N \rightarrow V$, $N \rightarrow Q$ и $N \rightarrow R$. Абсорбционная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях, как метод исследования электронного строения молекул. Правила отбора и нарушения запрета. Принцип Франка-Кондона. Законы поглощения света Бугера-Ламберта-Бера. Коэффициент экстинкции. Прозрачные растворители. Способы изображения, условия получения и основные характеристики электронного спектра. Эмиссионная ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия. Дезактивация электронной энергии. Спектры флуоресценции и фосфоресценции. Определение молекулярных постоянных. Действие лазера. Применение электронных спектров в качественном, структурном и количественном анализе. Концепция хромофоров и ауксохромов. О специфике электронных спектров поглощения различных классов соединений. Отнесение электронных переходов. Критерии отнесения полос к различным переходам. Спектры сопряженных систем. Классификация полос поглощения по Бураве и Брауде: K-, R-, V- и E- полосы. Интенсивность полос различных переходов. Использование изобестической точки в количественном анализе.

Техника и методики эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в ви-димой и УФ областях, аппаратура, исследуемые образцы, чувствительность методов.

9. Рентгеновская кристаллография.

Кристаллы и их основные свойства. Симметрия кристаллов. Группы трансляций. Кристаллические классы, системы, сингонии, категории. Символы Шенфлиса и Германа-Могена. Элементарная ячейка. Типы решеток Бравэ. Симметрия решеток. Индексы узла, ряда, плоскости. Обратная решетка. Зависимость межплоскостных расстояний от симметрии и параметров решетки кристалла. Пространственная решетка и структура кристаллов. Трансляционные операции симметрии. Элементы

симметричности и их комбинации с трансляциями. Пространственные группы симметрии и их символика. Описание и систематика кристаллических структур. Важнейшие структурные типы простых веществ, бинарных и тернарных соединений. Кристаллохимия синдикатов. Органическая кристаллохимия. Структуры полимеров и биополимеров. Описание структур в терминах шаровых упаковок и кладок. Полиэдрический метод изображения структур. Координационные, цепочечные, островные, слоистые и каркасные структуры. Структуры с неоднородными фрагментами. Структурные классы. Структуры со статистической и неполной упорядоченностью. Морфотропия, изоморфизм, полиморфизм, структурная гомология и политипия.

Рентгеноструктурный анализ - основной экспериментальный метод исследования кристаллов. Получение и взаимодействие рентгеновских лучей с веществом. Характеристическое и "белое" излучение. Селективные фильтры. Методы регистрации рентгеновских лучей. Основы теории рассеяния рентгеновских лучей. Атомная и структурная амплитуда рассеяния. Условия Лауэ. Уравнение Брэгга-Вульфа. Три метода рентгенографии: метод Лауэ, метод вращения, метод порошка. Рентгенофазовый анализ.

Основные этапы анализа структуры кристалла. Определение параметров решетки. Индексирование рентгенограмм кристаллов высшей и средней категорий. Индексирование методом подбора изоструктурного соединения. Определение симметрии кристаллической структуры. Формула электронной плотности (ряд Фурье). Проблема начальных фаз. Метод проб и ошибок. Фактор расходимости. Функция Паттерсона и метод тяжелого атома. Статистические прямые методы. Уточнение структуры. Исследование деталей распределения электронной плотности. Деформационная электронная плотность. Систематические и случайные ошибки. Автоматизация рентгеноструктурного анализа. Число формульных единиц и рентгеновская плотность. Параметр Де-Вольфа.

10. Методы масс-спектрометрии.

Методы ионизации: электронный удар, фотоионизация, электростатическое неоднородное поле, химическая ионизация. Комбинированные методы. Ионный ток и сечение ионизации. Зависимость сечения ионизации от энергии ионизирующих электронов. Потенциалы появления ионов. Вертикальные и адиабатические электронные переходы. Диссоциативная ионизация. Типы ионов в масс-спектрометрах: молекулярные, осколочные, метастабильные, перегруппировочные, многозарядные и отрицательные.

Принципиальная схема масс-спектрометра Демпстера. Фокусирующее действие однородного поперечного магнитного поля. Электростатическая фокусировка. Двойная фокусировка. Разрешающая сила масс-спектрометра. Ионный источник. Система напуска. Молекулярное течение газа. Вре́мяпро́летный масс-спектрометр. Квадрупольный масс-спектрометр. Спектрометр ион-циклотронного резонанса.

Применение масс-спектрометрии в химии. Идентификация веществ. Роль разрешения, потенциалов появления, методов ионизации, метастабильных ионов в идентификации веществ. Таблицы массовых чисел. Соотношение изотопов.

Корреляция между молекулярной структурой и масс-спектрами. Измерение потенциалов появления ионов и определение потенциалов ионизации и энергии разрыва связей. Преимущества фотоионизации. Термодинамические исследования. Определение парциальных давлений компонентов газо-вых смесей. Условия испарения вещества. Диффузионная ячейка Кнудсена. Связь ионного тока с парциальным давлением пара в ячейке Кнудсена. Определение теплоты сублимации веществ, теплоты реакции и константы равновесия. Проблема расшифровки масс-спектра. Метод перегрева для чистых веществ. Метод изотермического испарения для двухкомпонентных веществ.

11. Методы рентгеновской и фотоэлектронной (ФЭС) спектроскопии

Общие принципы. Схема возникновения фотоэлектронной эмиссии, рентгеновского поглощения, флуоресценции и Оже-электронов. Параметры и структура фотоэлектронных спектров (ФЭС). Химический сдвиг в ФЭС и его интерпретация. Интенсивность фотоэлектронных пиков. Глубина выхода фотоэлектронов. Сравнение метода ФЭС и рентгеновской спектроскопии. Особенности Оже-спектроскопии. Техника и методика эксперимента. Рентгено-флуоресцентные спектрометры.

Применение методов фотоэлектронной спектроскопии в химии. Структурно-аналитическое применение. Количественный анализ. Теоретическое моделирование и объяснение химических сдвигов. Определение химических элементов и энергий связи электронов на внешних и внутренних оболочках атомов. Применение метода для исследования твердых тел.

4. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся

Самостоятельная работа обучающихся включает в себя подготовку к контрольным вопросам и заданиям для текущего контроля и промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины приведенным в п. 5.

Для обеспечения самостоятельной работы обучающихся используются:

- электронный курс "Физические методы исследования" (<https://e-learning.unn.ru/course/view.php?id=3508>).

5. Фонд оценочных средств для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)

5.1 Типовые задания, необходимые для оценки результатов обучения при проведении текущего контроля успеваемости с указанием критериев их оценивания:

5.1.1 Типовые задания (оценочное средство - Контрольная работа) для оценки сформированности компетенции ОПК-3:

Для p-радикалов соотношение Мак-Коннела используют при расчете электронной плотности неспаренного электрона на атомах углерода по данным ЭПР. Используя этот принцип, рассчитайте спиновую плотность на атомах углерода в ион-радикале C_5H_5N , для которого приведены константы СТВ в мТ (примите константу Мак-Коннела $Q = 2.4$ мТ). Приведите ожидаемое значение спиновой плотности на атоме азота и предполагаемое значение константы СТВ.

Волновые числа первых трех линий вращательного спектра окиси углерода $^{12}C^{16}O$ равны 3.85; 7.69 и 11.53 см⁻¹. Определите вращательную постоянную B_0 (в см⁻¹), момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0 (в Å) с точностью до двух значащих цифр. $c = 3 \cdot 10^{10}$ м/с; $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $1 \text{ а.е.м.} = 1.66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Определите структуру соединения $I_2Br_2Cl_4$, если известно, что а) молекула I_2Cl_6 плоская и имеет МБспектр, содержащий один мультиплет с величиной ХС равной 3,50 мм/с, б) рассматриваемая молекула также плоская, но имеет спектр, содержащий два мультиплета с ХС 2,82 и 3,48 мм/с. Изобразите на бумаге все возможные структуры плоской молекулы $I_2Br_2Cl_4$ и методом исключения, основываясь на сравнении ХС спектров двух приведенных молекул, выберете искомую структуру.

Приведите общий вид спектров и соотношения интегральных интенсивностей в них для трех изомеров дихлорпропана $C_3H_6Cl_2$.

Соль марганца Mn^{2+} , нанесенную на инертный носитель, часто используют в качестве стандартного образца при калибровке ЭПР-спектрометров. Как выглядит спектр $MnCl_2$, нанесенного на порошок известняка. Объясните причину появления сигнала ЭПР исходя из электронного строения компонентов образца ($MnCl_2 + CaCO_3$) и его вид. Спин ядра $I(Mn) = 5/2$.

Для ряда непредельных кислот $CH_3(CH=CH)_nCOOH$, где $n = 2, 3, 4$, в УФ-спектрах имеются максимумы поглощения при 260 нм ($\epsilon = 6500$), 310 нм ($\epsilon = 9000$) и 330 нм ($\epsilon = 11000$). Соотнесите данные спектров с формулами кислот.

Изобразите структуру ядерных энергетических уровней и качественный вид спектра ЯГР ^{129}I при наличии квадрупольного расщепления ($7/2 \otimes 5/2$).

В ИК-спектре поглощения молекулы $D_3^{37}Cl$ наблюдается ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых резко падает с возрастанием их волновых чисел. Центры полос находятся при 2091.0; 4128.6 и 6112.8 cm^{-1} . Проведите отнесение колебательных полос к соответствующим колебательным переходам D_u и определите частоту колебания ω_e , постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ и силовую постоянную k_e молекулы $D_3^{37}Cl$. $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; 1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Изобразите спектр радикала $CH_2 \cdot OH$, если расстояние между пиками в дублете равно 0.12 мТ, а между центрами дублетов — 1.8 мТ.

5.1.2 Типовые задания (оценочное средство - Контрольная работа) для оценки сформированности компетенции ОПК-4:

Методы квадрупольного и гамма - резонанса ядер

Принципы метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Квадрупольные уровни энергии при аксиальной симметрии поля.

Параметр асимметрии поля и уровни энергии.

Интенсивность, ширина, частота и мультиплетность переходов в ЯКР.

Зеемановское расщепление в ЯКР.

Приложение метода ЯКР в химии и его возможности.

Незаконченность теории, особенность эксперимента. Примеры.

Эффект Мессбауэра и условия его наблюдения.

Влияние химического окружения ядер на эффект Мессбауэра.

Квадрупольное расщепление для высоко- и низкоспиновых комплексов железа.

Магнитные взаимодействия в гамма-резонансной ядерной флуоресценции.

Возможности применения эффекта Мессбауэра в химии и его ограничения.

Взаимодействие полярной молекулы с электростатическим полем.

Определение дипольного момента в газах (первый метод Дебая) и растворах (второй метод Дебая).

Применение данных по дипольным моментам молекул для определения их симметрии и конформации.

Вращательные состояния двухатомной молекулы согласно квантовой механике в приближении жесткого и нежесткого (колеблющегося) ротатора.

Системы вращательных уровней энергии и их заселенность. Функция распределения.

Методы наблюдения вращательных спектров.

Основные характеристики и способы выражения спектра электромагнитного излучения. Матричный элемент дипольного момента перехода. Правила отбора. Интенсивность линий в спектрах.

Определение геометрических параметров молекул из вращательных спектров.

Вращательные спектры многоатомных молекул.

Схемы радиоспектрометров.

5.1.3 Типовые задания (оценочное средство - Контрольная работа) для оценки сформированности компетенции ОПК-5:

1. Принципы работы кристаллографической базы данных FindIt

2. Принципы работы программного обеспечения для обработки колебательных спектров поглощения/пропускания IR Solution

3. Принципы работы программного обеспечения для уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда Toras

Критерии оценивания (оценочное средство - Контрольная работа)

Оценка	Критерии оценивания
зачтено	Допустимый уровень знаний выше минимального. Продemonстрированы основные умения. При решении типовых заданий могут быть негрубые ошибки. Имеется набор навыков выше минимального для решения стандартных задач с некоторыми недочетами
не зачтено	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки. При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения и базовые навыки. Или невозможность оценить наличие знаний, умений и навыков вследствие отказа обучающегося от ответа.

5.2. Описание шкал оценивания результатов обучения по дисциплине при промежуточной аттестации

Шкала оценивания сформированности компетенций

Уровень сформированности компетенций (индикатора достижения компетенций)	плохо	неудовлетворительно	удовлетворительно	хорошо	очень хорошо	отлично	превосходно
	не зачтено			зачтено			
<u>Знания</u>	Отсутствие знаний теоретического материала. Невозможность оценить полноту знаний вследствие отказа обучающегося от ответа	Уровень знаний ниже минимальных требований. Имели место грубые ошибки	Минимально допустимый уровень знаний. Допущено много негрубых ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько негрубых ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Допущено несколько несущественных ошибок	Уровень знаний в объеме, соответствующем программе подготовки. Ошибок нет.	Уровень знаний в объеме, превышающем программу подготовки.
<u>Умения</u>	Отсутствие минимальных умений. Невозможность оценить наличие умений вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы основные умения. Имели место грубые ошибки	Продemonстрированы основные умения. Решены типовые задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания, но не в полном объеме	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи с негрубыми ошибками. Выполнены все задания в полном объеме, но некоторые с недочетами	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи. Выполнены все задания в полном объеме, но некоторые с недочетами.	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи с отдельными несущественными недочетами, выполнены все	Продemonстрированы все основные умения. Решены все основные задачи. Выполнены все задания, в полном объеме без недочетов

						задания в полном объеме	
<u>Навыки</u>	Отсутствие базовых навыков. Невозможность оценить наличие навыков вследствие отказа обучающегося от ответа	При решении стандартных задач не продемонстрированы базовые навыки. Имели место грубые ошибки	Имеется минимальный набор навыков для решения стандартных задач с некоторым и недочетами	Продемонстрированы базовые навыки при решении стандартных задач с некоторым и недочетами	Продемонстрированы базовые навыки при решении стандартных задач без ошибок и недочетов	Продемонстрированы навыки при решении нестандартных задач без ошибок и недочетов	Продемонстрирован творческий подход к решению нестандартных задач

Шкала оценивания при промежуточной аттестации

Оценка		Уровень подготовки
зачтено	превосходно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «превосходно», продемонстрированы знания, умения, владения по соответствующим компетенциям на уровне выше предусмотренного программой
	отлично	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «отлично».
	очень хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «очень хорошо»
	хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «хорошо».
	удовлетворительно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «удовлетворительно», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «удовлетворительно»
не зачтено	неудовлетворительно	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «неудовлетворительно».
	плохо	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «плохо»

5.3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки результатов обучения на промежуточной аттестации с указанием критериев их оценивания:

5.3.1 Типовые задания (оценочное средство - Задачи) для оценки сформированности компетенции ОПК-3

Во вращательном КР-спектре водорода наблюдаются линии со следующими смещениями относительно возбуждающей линии: 354.38; 587.06; 814.41 и 1034.65 см-1. Рассчитайте вращательную постоянную B_0 , момент инерции I_0 и межъядерное расстояние r_0 , пренебрегая эффектом центробежного растяжения. $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $1 \text{ а.е.м.} = 1.66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Степень поглощающей способности вещества в ЭСП отражает коэффициент экстинкции $\epsilon = f(\lambda)$, интегральная интенсивность $J = \int \epsilon d\lambda$ и сила осциллятора f , которая характеризует вероятность

электронного перехода ($\lambda = d$) и изменяется для разрешенных переходов в интервале 1–0.01. Существует также приближенное соотношение $\lambda = 4.6 \cdot 10^{-9} \cdot \nu^{1/2}$, где $\nu^{1/2}$ — полуширина линии, т.е. ширина на половине высоты пика. Определите диапазон значений коэффициента экстинкции для разрешенных переходов, если принять что $\nu^{1/2} = 5000 \text{ см}^{-1}$ (эта величина характерна для растворов многих молекулярных веществ).

Рассчитайте величины межплоскостных расстояний d и углов 2θ для 111 и 200 отражений, полученных на порошковой рентгенограмме кубического кристалла с параметром $a=5.0 \text{ Å}$ при съемке на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ Å}$).

Параметр кубической ячейки $a = 5.484 \text{ Å}$. На каких углах 2θ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ Å}$) могут быть зарегистрированы следующие рефлексы: 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331?

По спектру ПМР определить структуру соединения с брутто-формулой $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$.

5.3.2 Типовые задания (оценочное средство - Задачи) для оценки сформированности компетенции ОПК-5

Объясните общий вид спектра ЭПР ион-радикала тетраазанафталина $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4$ -

Спектр ПМР соединения ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) представляет собой триплет, квадруплет и мультиплет с отношением интегральных интенсивностей 3:2:5 и химическими сдвигами 1,3; 4,0 и 7,1. Изобразите вид спектра и определите структуру молекулы.

В ИК-спектре поглощения молекулы CO наблюдаются полосы $\omega = 2143.3; 4260.1 \text{ и } 6350.4 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых резко падает в сторону больших частот. Определите колебательную частоту ω_e , ангармоничность $\omega_e x_e$ и силовую постоянную k_e молекулы CO. $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$; $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$; $1 \text{ а.е.м.} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Определить количество линий и соотношение их интенсивностей в спектре ЭПР радикалов CH_3^\bullet , CD_3^\bullet , CCl_3^\bullet . Ядра атомов ^1H , ^2D и ^{35}Cl имеют спины соответственно 1/2, 1 и 3/2.

Привести общий вид спектра ЯМР для всех магнитных ядер в молекулах а) CH_2F_2 ($I_F = 1/2$); б) $\text{CH}_3\text{-Cl}$ ($I_{\text{Cl}} = 3/2$); в) $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ ($I_D = 1$); г) NH_3 ($I_N = 1$); д) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-F}$ ($I_F = 1/2$).

Провести расшифровку масс-спектра бензола. Сопоставить основные (максимальные по интенсивности) пики с фрагментами молекулы C_6H_6 .

Критерии оценивания (оценочное средство - Задачи)

Оценка	Критерии оценивания
превосходно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «превосходно»
отлично	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «отлично», при этом хотя бы

Оценка	Критерии оценивания
	одна компетенция сформирована на уровне «отлично»
очень хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «очень хорошо», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «очень хорошо»
хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «хорошо», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «хорошо»
удовлетворительно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «удовлетворительно», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «удовлетворительно»
неудовлетворительно	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «неудовлетворительно», ни одна из компетенций не сформирована на уровне «плохо»
плохо	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «плохо»

5.3.3 Типовые задания (оценочное средство - Контрольные вопросы) для оценки сформированности компетенции ОПК-3

Физические основы явлений ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Спин ядра. Условие ЯМР. Заселенность уровней энергии. Правила отбора.

Колебательные состояния молекул согласно классической теории. Колебания двухатомной молекулы. Гармонический и ангармонический осциллятор. Потенциал Морзе. Силовая постоянная молекулы. Нормальные колебания. Симметрия нормальных колебаний.

Тонкая структура спектров ЭПР. Крамерсовское расщепление в нулевом внешнем поле для анизотропных систем. Блок-схема ЭПР-спектрометра, особенности эксперимента.

Вращательные спектры многоатомных молекул. Молекулы типов линейного, симметричного, сферического и асимметричного волчков. Системы вращательных уровней энергии.

Химический сдвиг в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра. Относительный химический сдвиг, его определение и использование в химии. Спин-спиновое взаимодействие ядер. Мультиплетная структура спектров ЯМР. Константы спин-спинового взаимодействия.

Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях как метод исследования электронных спектров многоатомных молекул. Классификация переходов по Малликену и Каша. Правила отбора и нарушения запрета.

Получение мессбауэровских спектров и применение их в химии. Влияние химического окружения на эффект Мессбауэра. Химический (изомерный) сдвиг. Квадрупольные и магнитные взаимодействия.

Определение геометрических параметров молекул из микроволновых спектров. Методы наблюдения вращательных спектров. правила отбора.

5.3.4 Типовые задания (оценочное средство - Контрольные вопросы) для оценки сформированности компетенции ОПК-4

Общая характеристика физических методов исследования. Спектр электромагнитного излучения. Взаимодействие излучения с веществом. Классификация методов по областям электромагнитного излучения.

Рентгеноструктурный анализ – основной экспериментальный метод исследования кристаллов. Получение и взаимодействие рентгеновских излучений с веществом. Характеристическое и «белое» излучение. Селективные фильтры.

Физические основы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Условие ЭПР. g-фактор и его значение. Магнетон Бора. Эффет Зеемана. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация.

Кристаллы и их основные свойства. Симметрия кристаллов. Элементарная ячейка. Сингонии, типы центрировки, решетки Бравэ. Пространственные (федоровские) группы.

Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии с одним или несколькими ядрами. Константа сверхтонкого взаимодействия. Мультиплетность и распределение интенсивности спектра ЭПР. Основные параметры линии спектра ЭПР (интенсивность, ширина и форма линии, g-фактор).

Эффект Мессбауэра и условия его наблюдения Ядерная изомерия. Энергия отдачи и доплеровское уширение. Энергия испускаемых и поглощаемых гамма-квантов.

5.3.5 Типовые задания (оценочное средство - Контрольные вопросы) для оценки сформированности компетенции ОПК-5

1. Принципы работы кристаллографической базы данных FindIt

2. Принципы работы программного обеспечения для обработки колебательных спектров

поглощения/пропускания IR Solution

3. Принципы работы программного обеспечения для уточнения кристаллической структуры по методу

Ритвельда Торас

Критерии оценивания (оценочное средство - Контрольные вопросы)

Оценка	Критерии оценивания
превосходно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «превосходно»
отлично	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «отлично», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «отлично»
очень хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «очень хорошо», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «очень хорошо»
хорошо	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «хорошо», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «хорошо»
удовлетворительно	Все компетенции (части компетенций), на формирование которых направлена дисциплина, сформированы на уровне не ниже «удовлетворительно», при этом хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «удовлетворительно»
неудовлетворительно	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «неудовлетворительно», ни одна из компетенций не сформирована на уровне «плохо»
плохо	Хотя бы одна компетенция сформирована на уровне «плохо»

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

Основная литература:

1. Пахомов Лев Георгиевич. Физические методы в химических исследованиях : (теория, задачи, ответы) : учебное пособие / Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского. - Н. Новгород : Изд-во ННГУ, 2007. - 286 с. - В надзаг.: Приоритетный нац. проект "Образование". Инновац. образоват. программа Нижегород. ун-та: Образоват.-науч. центр "Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение". - ISBN 978-5-91326-030-7 : 37.00., 3 экз.
2. Конюхов В. Ю. Методы исследования материалов и процессов : учебное пособие / В. Ю. Конюхов, И. А. Гоголадзе, З. В. Мурга. - 2-е изд. ; испр. и доп. - Москва : Юрайт, 2023. - 179 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-13938-9. - Текст : электронный // ЭБС "Юрайт"., <https://e-lib.unn.ru/MegaPro/UserEntry?Action=FindDocs&ids=848021&idb=0>.
3. Милантьев В. П. Атомная физика : учебник и практикум / В. П. Милантьев. - 2-е изд. ; испр. и доп. - Москва : Юрайт, 2023. - 415 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-15939-4. - Текст : электронный // ЭБС "Юрайт"., <https://e-lib.unn.ru/MegaPro/UserEntry?Action=FindDocs&ids=843099&idb=0>.

Дополнительная литература:

1. Пентин Юрий Андреевич. Физические методы исследования в химии : учебник для студентов вузов, обучающихся по спец. 01100 "Химия" и направлению подготовки 510500 "Химия". - М. : Мир : АСТ, 2003. - 683 с. : ил. - (Методы в химии). - ISBN 5-03-003470-6 (Мир). - ISBN 5-17-018760-2 (АСТ) : 292.49., 1 экз.
2. Драго Р. Физические методы в химии. Ч. 1 / пер. с англ. Соловьянова А. А. ; под ред. Реутова О.А. - М. : Мир, 1981. - 419 с. - 2.20., 3 экз.
3. Драго Рассел. Физические методы в химии : [в 2 т.]. [Т.] 2 / пер. с англ. А. А. Соловьянова ; под ред. О. А. Реутова. - М. : Мир, 1981. - 456 с. : ил. - 2.30., 3 экз.
4. Ковба Л. М. Рентгенография в неорганической химии : [учеб. пособие для вузов по специальности "Химия"]. - М. : Изд-во МГУ, 1991. - 254, [1] с. : ил. - 8.25., 13 экз.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы (в соответствии с содержанием дисциплины):

<http://www.cryst.ehu.es/>

<http://www.crystallography.net/cod/>

https://www.dmoz.org/Science/Chemistry/Nuclear_Magnetic_Resonance/

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

<http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>

http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

7. Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля)

Учебные аудитории для проведения учебных занятий, предусмотренных образовательной программой, оснащены мультимедийным оборудованием (проектор, экран), техническими средствами обучения, компьютерами.

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечены доступом в электронную информационно-образовательную среду.

Программа составлена в соответствии с требованиями ОС ННГУ по направлению подготовки 04.03.01 - Химия.

Автор(ы): Буланов Евгений Николаевич, кандидат химических наук.

Заведующий кафедрой: Князев Александр Владимирович, доктор химических наук.

Программа одобрена на заседании методической комиссии от 28.09.2023 г., протокол № 1.