

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"  
Химический факультет

**УТВЕРЖДАЮ**

Зав. кафедрой фундаментальных проблем химии  
химического факультета МГУ

академик \_\_\_\_\_ **О.М.Нефедов**  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ**  
**«Физические методы исследований и их применение для**  
**исследования веществ и материалов»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020100 «ХИМИЯ»**

**Специальность**  
**«Химия»**

Квалификация (степень) выпускника  
магистр

Форма обучения очная

Москва  
2014

Программа дисциплины «Физические методы исследований и их применение для исследования веществ и материалов» составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ специалитета по профессиональному циклу по направлению подготовки «Химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова по реализации Программы развития МГУ. Программа составлена совместно Кафедрой фундаментальных проблем химии химического факультета МГУ им М.В.Ломоносова и Институтом элементоорганической химии им.А.Н.Несмеянова РАН в рамках программы сотрудничества МГУ и РАН.

Учебная программа рассчитана на изучение курса в течение 1 семестра, 108 часов

автор и лектор - **проф., д.х.н. Локшин Б.В.**

**ДИСЦИПЛИНА** «Физические методы исследований и их применение для исследования веществ и материалов»

Цикл дисциплин (по учебному плану):

**Курс: 4-5**

**Трудоёмкость 3 зачетные единицы**

**Трудоёмкость 108 часов**

**Количество аудиторных часов на дисциплину: 82 часа**

**В том числе:**

**Лекции: 48 часов**

**Практические занятия: 34 часа**

**Количество часов на самостоятельную работу: 26 часов**

Рабочая программа дисциплины «Физические методы исследований и их применение для исследования веществ и материалов» составлена на основании федеральных государственных требований к структуре основной профессиональной образовательной программы для специальности 020100 «Химия».

**Требования к уровню подготовки специалиста, завершившего изучение дисциплины (компетенции), относящиеся к данной программе:**

Специалист по специальности 020100 «Химия» должен обладать следующими общекультурными компетенциями (ОК), такими как:

- способность совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень (ОК-1);
- способность к самостоятельному обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности (ОК-2);

Завершивший изучение дисциплины должен обладать следующими общепрофессиональными компетенциями (ПК), такими как:

- способность использовать результаты освоения фундаментальных и прикладных дисциплин ООП (ПК-1);
- способность понимать основные проблемы в своей предметной области, выбирать методы и средства их решения (ПК-3);
- способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности (ПК-4);
- готовность оформлять, представлять и докладывать результаты выполненной работы (ПК-5).

***Компетенции по видам деятельности:***

***научно-исследовательская деятельность:***

- способность предлагать пути решения, выбирать методику и средства проведения научных исследований в области химии;
- способность применять методики разработки математических и физических моделей исследуемых процессов, явлений и объектов в области органической химии;
- способность планировать и проводить эксперименты в области химии, обрабатывать и анализировать их результаты;

- готовность к работе на современном научном оборудовании для физико-химических исследований органических и элементоорганических соединений;
- способность подготавливать публикации, научно-технические отчеты, обзоры по результатам выполненных исследований в области химии.

### **Цели изучения дисциплины:**

Формирование компетенций в области основных физико-химических методов установления состава и строения органических соединений, формирование навыков к самостоятельной работе с приборной и аналитической базой физико-химических методов анализа, компьютерным парком и онлайн базами данных.

### **Задачи дисциплины:**

- Сформировать представления об инструментальных методах химического анализа.
- Ознакомить обучающихся с основами важнейших современных физико-химических методов анализа.
- Сформировать у обучающихся навыки и умения расшифровки спектров (УФ, ИК-ЯМР, масс-) органических и элементоорганических соединений, установления строения соединений по совокупности их спектров.

### **Принципы отбора содержания и организации учебного материала:**

Курс «Физические методы исследований и их применение для исследования веществ и материалов» (общее количество часов на дисциплину – 108) включает рассмотрение важнейших физико-химических методов изучения особенностей строения элементоорганических соединений. В нем кратко рассмотрены физические основы методов масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии – важнейших методов исследования в химии ЭОС.

### **Основное содержание дисциплины:**

#### **Общие вопросы**

Методы определения физических свойств. Общая характеристика и классификация методов. Спектроскопические, дифракционные, электрические и магнитные методы. Энергетические характеристики различных методов. Чувствительность и разрешающая способность метода. Характеристическое время метода. Интеграция методов.

#### **Масс-спектрометрия**

Принципы масс-спектрометрии. Блок-схема масс-спектрометра. Отношение массы к заряду. Масс-спектр. Молекулярные предшественники. Стабильные и метастабильные ионы. Фрагментация. Методы ионизации: электронный удар, фотоионизация, химическая ионизация. Ионный ток и сечение ионизации. Разрешающая сила масс-спектрометра. Времяпролетный масс-спектрометр. Квадрупольный масс-спектрометр. Спектрометр ион-циклотронного резонанса. Применение масс-спектрометрии. Идентификация вещества. Корреляция между молекулярной структурой и масс-спектрами. Измерение потенциалов появления ионов и определение потенциалов ионизации и энергии разрыва связей. Определение парциальных давлений компонентов газовых смесей. Эффузионная ячейка Кнудсена. Определение теплоты сублимации, теплоты реакции и константы равновесия.

#### **Спектроскопические методы исследования**

Природа электромагнитного излучения, Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Электронные, колебательные, вращательные,

спиновые и ядерные переходы как результат различных типов внутриатомных или внутримолекулярных взаимодействий. Спектры испускания, поглощения и рассеяния. Важнейшие характеристики спектральных линий (положение, интенсивность, ширина).

Принципиальная схема спектроскопических измерений в любой области спектра. Основные узлы спектральной установки. Источники электромагнитного излучения.

### **Газовая электронография**

Уравнения потока электронов для плоских и сферических волн. Рассеяние электронов жесткой молекулой. Введение функции распределения межъядерных расстояний. Кривая радиального распределения.

### **Методы колебательной спектроскопии**

#### **Инфракрасные (ИК) спектры и комбинационное рассеяние света**

Квантовомеханический подход к описанию колебательных спектров. Уровни энергии, их классификация, фундаментальные, обертоновые и составные частоты. Интенсивность полос колебательных спектров. Правила отбора и интенсивность в ИК поглощении и в спектрах КР. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Стоксовы и антистоксовы линии КР. Определение геометрических параметров неполярных молекул. Классическая задача о колебаниях многоатомных молекул. Частоты и формы нормальных колебаний молекул. Силовые постоянные. Учет симметрии молекулы. Сопоставление ИК и КР спектров и выводы о симметрии молекулы. Характеристичность нормальных колебаний. Определение силовых полей молекулы. Использование изотопозамещенных молекул. Корреляция силовых постоянных с другими параметрами и свойствами молекул. Применение методов колебательной спектроскопии для качественного и количественного анализа. Техника и методики ИК спектроскопии и спектроскопии КР.

ИК-спектроскопия твердых тел. Спектры пропускания, диффузного рассеяния, нарушенного полного внутреннего отражения, испускания. ИК-Фурье-спектроскопия, Фурье преобразование, выигрыши Жакино, Фелджета, Конна. Возможности колебательной спектроскопии в области обертонов и составных колебаний. Молекулы-зонды и тест-реакции.

Фотоакустическая ИК-спектроскопия, метод фототермического отклонения луча.

### **Электронная спектроскопия. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях**

Вероятности переходов между электронно-колебательно-вращательными состояниями. Принцип Франка-Кондона. Определение энергии диссоциации и других молекулярных постоянных. Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях как метод исследования электронных спектров многоатомных молекул. Характеристики электронных состояний многоатомных молекул: энергия, волновые функции, мультиплетность, время жизни. Симметрия и номенклатура электронных состояний. Классификация и отнесение электронных переходов. Интенсивности полос различных переходов. Правила отбора и нарушения запрета. Применение электронных спектров поглощения в качественном, структурном и количественном анализе. Хромофоры. Спектры сопряженных систем и пространственные эффекты в электронных спектрах поглощения. Техника спектроскопии в видимой и УФ областях.

**Люминесценция** (флуоресценция и фосфоресценция). Фотофизические процессы в молекуле. Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и спектры возбуждения, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции). Синглетные и триплетные состояния. Закономерности люминесценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Практическое использование количественного люминесцентного анализа.

### **Рентгеновские методы исследования**

Природа рентгеновских спектров. Края поглощения. Взаимосвязь рентгеновских спектров поглощения и характеристических спектров испускания. Зависимость частоты перехода краев поглощения или линий испускания от величины порядкового номера элемента (закон Мозли). Классификация рентгеновских методов анализа. Анализ по первичному рентгеновскому излучению (рентгеноэмиссионный). Анализ по вторичному рентгеновскому излучению (рентгенофлуоресцентный). Закон Брэгга-Вульфа. Рентгеноабсорбционный анализ. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (электронная спектроскопия для химического анализа — ЭСХА). Метод ЭСХА как непосредственный экспериментальный метод измерения величины энергии химической связи. Возможности ЭСХА для анализа поверхностей. Оже-электронная спектроскопия, возможности ОЭС для анализа легких элементов. Синхротронное излучение и методы XAFS (EXAFS, XANES). Исследование координации и природы ближайшего окружения атомов.

### **Методы исследования оптически активных веществ. Дисперсия оптического вращения**

Круговая поляризация луча света. Вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света. Спиральная модель оптической активности. Вращательная сила перехода. Условия вращения плоскости поляризации. Дисперсия оптического вращения. Эффект Коттона — аномальная дисперсия. Схема эксперимента. Применения к изучению конфигурации и конформации оптически активных веществ. Правило октантов.

#### **Оптический круговой дихроизм.**

Уравнение поглощения света. Коэффициент экстинкции и молярного поглощения. Эллиптическая поляризация света. Зависимость оптического кругового дихроизма от длины волны. Схема измерений кругового дихроизма. Область применения в стереохимии и электронном строении оптически активных веществ. Сравнение с дисперсией оптического вращения и УФ спектроскопией.

#### **Аномальное рассеяние рентгеновских лучей**

Нормальная дифракция и закон Фриделя. Рассеяние рентгеновских лучей с длиной волны, близкой к поглощению, — аномальное рассеяние. Определение абсолютной конфигурации молекул.

### **Магнетохимические и электрооптические методы исследования**

Поведение вещества во внешнем постоянном магнитном поле. Магнитная индукция, магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость вещества. Природа явлений диа-, пара-, ферро- и ферримагнетизма. Диамагнетизм вещества и аддитивная схема Паскаля. Примеры структурного анализа в органической химии с помощью магнетохимического метода.

Природа парамагнетизма. Квантовомеханический подход к описанию парамагнитного поведения системы с  $s = 1/2$ . Законы Кюри и Кюри—Вейса. Микроскопическая природа магнетизма. Магнитный момент парамагнитных систем с  $s > 1/2$ . Орбитальный магнитный момент и спин-орбитальное взаимодействие. Магнитные свойства неорганических соединений и комплексов переходных металлов. Особенности магнитных свойств полиядерных комплексов.

#### **Релеевское рассеяние и эффект Керра**

Релеевское рассеяние света. Деполяризация при рассеянии на анизотропных молекулах. Анизотропия поляризуемости, коэффициенты деполяризации. Закон Керра. Связь молярной постоянной Керра с главными значениями поляризуемости молекул. Применения в конформационном анализе и исследованиях электронного строения молекул.

#### **Эффект Фарадея и магнитный круговой дихроизм**

Уравнение для вращения плоскости поляризации света в магнитном поле. Константа Верде. Понятие о магнитооптической вращательной дисперсии и магнитном круговом дихроизме. Применение в органической химии и химии комплексных соединений.

### **Резонансные методы.**

#### **Метод ЯМР**

Физические основы явления ядерного магнитного резонанса. Снятие вырождения спиновых состояний в постоянном магнитном поле. Условие ядерного магнитного резонанса. Заселенность уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала.

Химический сдвиг и спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР. Константа экранирования ядра. Относительный химический сдвиг, его определение и использование в химии. Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа, число компонент мультиплетов, распределение интенсивности, правило сумм. Метод двойного резонанса.

Применение спектров ЯМР в химии. Техника и методика эксперимента. Структурный анализ. Химическая поляризация ядер. Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров.

#### **Метод ЭПР**

Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса. Условие ЭПР.  $g$ -Фактор и его значение. Сверхтонкое расщепление сигнала ЭПР при взаимодействии с одним и несколькими ядрами. Число компонент мультиплета, распределение интенсивности. Константа СТС. Тонкое расщепление. Ширина линий. Приложение метода ЭПР в химии. Изучение механизмов химических реакций. Химическая поляризация электронов. Определение свободных радикалов и других парамагнитных центров. Использование спиновых меток. Блок-схема спектрометра ЭПР, особенности эксперимента, достоинства и ограничения метода.

#### **Метод ЯКР**

Электрический квадрупольный момент ядер. Взаимодействие "квадрупольного" ядра с неоднородным электрическим полем. Градиент поля на ядре. Параметр асимметрии поля и уровни энергии. Приложения метода ЯКР и его возможности.

#### **Мессбауэровская спектроскопия**

$\gamma$ -Резонансная ядерная флуоресценция, эффект Мессбауэра. Энергия испускаемых и поглощаемых  $\gamma$ -квантов. Допплеровское уширение и энергия отдачи. Процедура получения  $\gamma$ -резонансных спектров. Химический (изомерный) сдвиг, влияние химического окружения. Квадрупольные и магнитные взаимодействия. Возможности  $\gamma$ -резонансной спектроскопии в химии и ограничения ее применения.

#### **Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)**

Теоретические основы метода: Измерение тепловых эффектов, теплоемкости, расчет температурного вклада в энтальпию, оценка энтропии, построение фазовых диаграмм.

**Другие физикохимические методы.** Неэластичное рассеяние нейтронов как метод исследования твердых материалов. Методы SIMS, UPS, FEM, HREELS, FABMS.

### **Технологии освоения программы:**

Освоение программы предусматривает аудиторские занятия, включающие интерактивные формы освоения учебного материала и самостоятельную работу, связанную с применением спектральных методов для решения проблем диссертационного исследования.

**Организация самостоятельной работы:** Анализ литературных данных, составление подборки статей из научных журналов по применению различных спектральных методов для идентификации элементоорганических соединений.

**Типовые задания для самостоятельной работы:** Подготовка обзора литературы по применению методов масс-, ИК, УФ и ЯМР- спектроскопии для идентификации и исследования строения элементоорганических соединений.

**Аттестация:**

- а) Текущая аттестация - сдача индивидуального коллоквиума по дисциплине
- б) Итоговая аттестация – включена в кандидатский экзамен по специальности

**Вопросы к зачету (экзамену) –** включены в программу кандидатского экзамена по специальности

**Рекомендуемая литература:**

**а) основная литература**

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д., Спектрометрическая идентификация органических соединений, М.,Бином. Лаборатория знаний 2011.
2. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Бокаун, ЯМР в одном и двух измерениях, М., Мир 1990.
3. Д. Браун, А. Флloyd, М.Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, М., Мир 1992.
4. Смит А., Прикладная инфракрасная спектроскопия, пер. с англ., М., 1982;

**б) дополнительная литература**

1. А. Барнс, В. Дж. Орвил-Томас, Колебательная спектроскопия. Современные воззрения и тенденции, М., 1981
2. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальманидр. Электронная спектроскопия, М., Мир, 1971
3. Л. Титце, Т. Айхер. – Препаративная органическая химия. М., Мир, 1999.