



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)
Факультет химический



Рабочая программа дисциплины

Индекс дисциплины по УП: Б1.В.ДВ.2.2.

Наименование дисциплины: **Электронно-ядерные методы анализа**

Направление подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре:
04.06.01 - Химические науки

Направленность подготовки:
Аналитическая химия

Форма обучения **очная / заочная**

Согласовано с УМК химического факультета
протокол № 12 от «14» 06 2019 г.
Председатель УМК Вильмс А.И.

Иркутск 2019 г.

Содержание

Стр.

1	Цели и задачи дисциплины.	3
2	Место дисциплины в структуре ООП	3
3	Требования к результатам освоения дисциплины	3
4	Объем дисциплины и виды учебной работы	4
5	Содержание дисциплины.	5
	5.1 Содержание разделов и тем дисциплины	5
	5.2 Разделы дисциплины и междисциплинарные связи с последующими дисциплинами	6
	5.3 Разделы и темы дисциплин и виды занятий	7
6	Перечень вопросов и заданий для самостоятельной подготовки	8
7	Примерная тематика курсовых проектов	-
8	Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины: а) федеральные законы и нормативные документы; б) основная литература; в) дополнительная литература; г) программное обеспечение; д) базы данных, поисково-справочные и информационные системы	9
9	Материально-техническое обеспечение дисциплины.	9
10	Образовательные технологии.	10
11	Оценочные средства. (ОС).	10

1. Цели и задачи дисциплины:

Цель: дать аспирантам - химикам представление о принципах и практическом применении основных, широко востребованных в настоящее время ядерно-физических методов анализа в химии.

Задачи: В результате изучения данного курса аспиранты должны: знать теорию, позволяющую описывать физические явления, которые послужили основой возникновения физического метода; принцип и устройство оборудования для наблюдения физического явления; параметры оборудования и характеристики каждого из методов, возможности и ограничения методов, способ приготовления образцов для анализа, а также применение методов к решению практических задач по общему направлению «состав – строение – структура» с широкими возможностями идентификационного потенциала (каталоги, диаграммы, банки данных, компьютерное моделирование).

2. Место дисциплины в структуре ООП:

«Электронно-ядерные методы анализа» - дисциплина по выбору учебного плана (Б1.В.ДВ.2.2), базируются на знании некоторых разделов физики и математики, физической и органической химии, физических методов исследования, изучаемых в процессе обучения в бакалавриате и магистратуре. В данном курсе физические методы классифицированы как по характеру взаимодействия вещества с излучением (потокотом частиц) так и по тем свойствам вещества, которые могут этими методами определяться. Первый, связан с методами оптической, радиоспектроскопии, ионизационными методами и занимает доминирующее положение.

3. Требования к результатам освоения дисциплины:

В процессе изучения дисциплины у выпускника должны быть сформированы следующие компетенции:

- готовностью участвовать в работе российских и международных исследовательских коллективов по решению научных и научно-образовательных задач (УК-3);
- способностью самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1);
- ПК-1- уметь собирать и анализировать научную литературу с целью выбора направления исследования и самостоятельно составлять план исследования в рамках выбранного направления подготовки;
- ПК-2 -самостоятельно определять перечень необходимых инструментальных методов исследования, используемых при выполнении диссертационной работы по выбранному направлению подготовки; современные способы обработки и интерпретации получаемых результатов; представлять возможности и ограничения методов;
- ПК-4- знать основные приемы и методы получения веществ, методы их идентификации, определения структуры и свойств с помощью уникального и серийного научного оборудования;

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать - параметры, регистрируемые каждым из рассматриваемых методов анализа, принципы интерпретации спектров, закономерности изменения спектральных параметров и их диапазон изменения.

Уметь - Отбирать образцы и готовить их к анализу. Обработка результатов анализа статистическими методами. Способность самостоятельно применять на практике приобретенные знания и умения. Владеть.

Владеть - методами химического и физико-химического анализа, приобрести опыт работы с приборами, приемами постановки задачи исследования образца, выбором метода анализа исходя из поставленной задачи.

4. Объем дисциплины и виды учебной работы

Вид учебной работы	Всего часов		Курс очно/заочно			
	очн.	заочн.	1	2	3	4
Аудиторные занятия (всего)	36	24		36/24		
В том числе:	-				-	-
Лекции	18	12		18/12		
Практические занятия	18	12		18/12		
Контактная работа	36	24		36/24		
Самостоятельная работа (всего)	72	84		72/84		
Вид промежуточной аттестации - зачет с оценкой	+	+		+		
Общая трудоемкость:						
Часы	108	108		108		
зачетные единицы	3	3		3		

5. Содержание дисциплины

5.1. Содержание разделов и тем дисциплины

Введение. Физические методы в химии – место, задачи, цели. Типы и специфика задач, решаемых физическими методами исследования. Универсальные физические методы исследования. Основные направления применения физических методов исследования при анализе сложных объектов. Прямая и обратная задача физических методов исследования. Некорректность постановки обратных задач. Общие черты спектроскопических методов.

Схема рассмотрения физических методов исследования – Физический принцип, Аппаратурное решение, Измеряемые параметры, Интерпретация параметров для химических задач, Основные особенности, достоинства и недостатки (ОПК-1, ПК-1).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Квантово - механическая модель изолированного протона. Экспериментальное подтверждение квантования углового момента и уравнение резонанса. Эксперименты по ядерному магнитному резонансу в конденсированной среде и принципы устройства современного спектрометра ЯМР. Магнитные свойства различных ядер. Чувствительность метода. Населенность уровней. Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Параметры спектров ядерного магнитного резонанса.

Спектры протонного магнитного резонанса молекул. Константа экранирования ядра. Понятие химического сдвига в спектрах ядерного магнитного резонанса. Единицы измерения. Интегрирование резонансного сигнала. Зависимость резонансной частоты от структуры. Факторы, определяющие протонные химические сдвиги. Магнитная анизотропия. Эффект электрических полей полярных групп. Спектры ЯМР ядер углерода и ядер со значением спина больше ½. Параметры спектров ЯМР ядер ¹³C.

Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов. Правила интерпретации тонкой структуры спектра. Классификация спин-спиновых взаимодействий. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение. Релаксация ядер. Принципы определения релаксационных характеристик ядер. Связь релаксации ядер с химическим строением молекул органических и неорганических веществ. Спектроскопия ЯМР и строение органических соединений (ПК-1, ПК-2, ПК-4).

Спектроскопия электронно-парамагнитного резонанса. Природа парамагнетизма. Типы радикалов. Орбитальный и спиновый магнетизм. g – фактор. Снятие орбитального вырождения. Анизотропия g – фактора. Спин-орбитальные взаимодействия. Парамагнитные частицы в магнитном поле. Условия ЭПР. Заселенность уровней. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. Точность, чувствительность метода. Ширина спектральной линии в спектре ЭПР, причины уширения. Сверхтонкая структура (СТС) в спектре ЭПР. СТС от одного и нескольких парамагнитных ядер. Число компонентов мультиплетов, распределение интенсивностей. Вид спектров ЭПР простейших радикалов. Идентификация парамагнитных частиц по спектрам ЭПР. Анизотропные и изотропные константы СТС. Особенности эксперимента ЭПР, характер образцов, используемые растворители. Приложение метода ЭПР в химии. Использование «спиновых меток» (ОПК-1, ПК-2, ПК-4).

Ядерный квадрупольный резонанс. Осевой квадруполь. Квадрупольный момент ядра. Взаимодействие зарядов, диполей и квадруполь с плотностью отрицательного заряда. Градиент электрического поля. Аксиальная симметрия поля, параметр асимметрии. Причины появления на ядре атома неоднородного электрического поля. Энергия взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с аксиально симметричным градиентом. Квадрупольные уровни энергии, энергии перехода. Правило отбора. Энергия взаимодействия, частота перехода и правило отбора при отсутствии аксиальной симметрии. Особенности эксперимента ЯКР. Мультиплетность спектров ЯКР и эффекты ее обуславливающие. Влияние магнитного поля на спектры. Применение ЯКР в химии (ПК-2, ПК-4, УК-3)

Ядерно – физические методы. Деление ядер. Искусственные и природные изотопы. Радиоактивные изотопы. Частицы радиоактивного распада. Понятие флуоресценции и фосфоресценции.

Метод ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия). Энергия испускаемых гамма-квантов. Доплеровский сдвиг. Энергия отдачи. Доплеровское уширение. Распределение энергии испущенных и поглощенных γ - квантов. Энергия γ - квантов, вызывающая переход в образце. Вероятность переходов и метод ее повышения. Мессбауровский спектр. Химические сдвиги (центровые, изомерные). Квадрупольные и магнитные взаимодействия. Применение мессбауровской спектроскопии для решения химических задач. Принципы дифракционной мессбауровской спектроскопии. Чувствительность нейтрон-активационного анализа. Квадрупольное взаимодействие в спектрах ядерного-гамма резонанса (ПК-2, ПК-4).

Нейтронно-активационный анализ. Энергия тепловых нейтронов. Время полураспада радиоактивных элементов. Способы активации образца. Блок-схема прибора. Достоинства и недостатки нейтронно-активационного анализа (чувствительность, точность, воспроизводимость), Предел обнаружения элементов. Количественный анализ. Способы эталонирования. Примеры анализа веществ методом нейтронно-активационного анализа. Чувствительность нейтрон-активационного анализа для различных элементов. Изотопное разбавление. Сечение нейтронного захвата. Активация другими частицами (ПК-1, ПК-4).

Акустический ядерный магнитный резонанс. Природа резонансного поглощения фононов. Способы наблюдения. Акустические энергетические переходы. Скин-эффект. Однофоновые процессы. Механизм однофоновых процессов. Чувствительность метода. Примеры применения в химии (УК-3, ОПК-1, ПК-3).

Химическая поляризация ядер. Динамика молекулярных движений в растворах и рекомбинация радикалов без учета их спина. Природа спиновых и магнитных моментов. Статистика контактов радикалов в растворах. Рекомбинация радикалов. Теория ХПЯ в сильных и слабых магнитных полях. Магнитный изотопный эффект (ПК-1, ПК-4).

5.2. Разделы дисциплины и междисциплинарные связи с последующими дисциплинами

Дисциплина является основой для выполнения квалификационных работ аспирантов, необходима в будущей практической деятельности.

5.3. Разделы и темы дисциплины и виды занятий

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных ед., 108 часов

№ п/п	Наименование темы, раздела	Виды занятий в часах (очно/заочно)					
		Лекц.	Практ. зан.	Семина	Лаб. зан.	СРС	Всего
1.	Введение	1	-		-	2/2	3/2
2.	Физические основы экспериментов по ядерному магнитному резонансу. Основные направления применения физических методов исследования при анализе сложных объектов.	1/1	1/2			6/6	8/9
3.	Спектры протонного магнитного резонанса молекул. Константа экранирования ядра. Факторы определяющие протонные химические сдвиги.	2/3	2/2			8/10	12/15
4.	Спектры ЯМР ядер углерода и ядер со значением спина больше 1/2. Параметры спектров ЯМР ядер ¹³ C. Интерпретация спектров ЯМР ¹³ C	2/2	2/2			8/8	12/12
5.	Спектроскопия ЭПР. Природа парамагнетизма. Типы радикалов. Орбитальный и спиновый магнетизм. g – фактор. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. Точность, чувствительность метода.	2/1	1/1			8/10	11/12
6.	Анизотропия g – фактора. Спин-орбитальное взаимодействие. Парамагнитные частицы в магнитном поле. Идентификация парамагнитных частиц по спектрам ЭПР. Приложение метода ЭПР в химии. Использование «спиновых меток»	2/1	2			8/10	12/11
7.	Интерпретация спектров ЭПР. Сверхтонкая структура(СТС) в спектре ЭПР. СТС от одного и нескольких парамагнитных ядер. Вид спектров ЭПР простейших радикалов	2/1	2/2			8/8	12/11
8.	Ядерно – физические методы. Деление ядер. Искусственные и природные изотопы. Радиоактивные изотопы. Частицы радиоактивного распада.	2/1	2			8/10	12/11
9.	Метод ядерного гамма-резонанса (мессбауровская спектроскопия). Применение мессбауровской спектроскопии для решения химических задач.	2/1	2/1			6/8	10/10
10.	Нейтронно-активационный анализ. Энергия тепловых нейтронов. Блок-схема прибора. Достоинства и недостатки нейтронно-активационного анализа (чувствительность, точность, воспроизводимость),	2/1	2/1			6/8	10/10
	Химическая поляризация ядер. Динамика молекулярных движений в растворах и рекомбинация радикалов без учета их спина. Природа спиновых и магнитных моментов.		2/1			4/4	6/5
	Всего часов	18/12	18/12			72/84	108

6. Перечень практических занятий

1	Темы практических занятий	Трудоемкость (часы) Очно/заочно	Оценочные средства	Формируемые компетенции
1.	Основные параметры спектров ЯМР на ядрах с магнитным моментом неравным нулю. Установление структуры соединений имеющих эквивалентные и неэквивалентные ядра. Диапазон изменений химических сдвигов различных ядер. Спектроскопия ЯМР в одно и двумерном представлениях.	4/4	<i>Контрольная работа с примерами решения конкретных задач</i>	УК-3 ОПК-1 ПК-2 ПК-4
2	Факторы, определяющие основные закономерности изменения спектральных параметров в условиях их неэквивалентности.	2/2	<i>Решение задач</i>	УК-3 ОПК-1 ПК-2
3	Основные закономерности изменения параметров спектров ЭПР. Факторы их определяющие.	2/1	<i>Решение задач</i>	ОПК-1, ПК-2, ПК-4
4	Спектроскопия ЯМР С-13, как основной метод установления структуры сложных органических соединений.	2/2	<i>Решение задач</i>	УК-3 ОПК-1 ПК-4
5	Основные закономерности изменения параметров спектров ядерного гамма-резонанса. Факторы, определяющие их изменения.	2/1	<i>Решение задач</i>	УК-3 ОПК-1
6	Основные принципы и особенности метода ядерного гамма-резонанса и нейтронно-активационного метода.	2/1	<i>Решение задач</i>	УК-3 ОПК-1
7	Особенности и принципиальные возможности химической поляризации ядер и электронов на примере спектров ХПЯ алкилгалогенидов. Принципы анализа спектров ЯМР и ЭПР.	2/1	<i>Решение задач</i>	ОПК-1, ПК-2, ПК-4
8	Отличительные особенности акустического ядерного магнитного резонанса. Природа резонансного поглощения фононов. Способы наблюдения. Акустические энергетические переходы. Скин-эффект. Однофоновые процессы. Механизм однофоновых процессов. Чувствительность метода.	2	<i>Решение задач</i>	УК-3, ОПК-1, ПК-4,
9		18/12		

7. Тематика заданий для самостоятельной работы

Причины, определяющие интенсивность сигналов в спектрах ЯМР, ЭПР, ЯКР, Месс-Бауровской спектроскопии. Причины неоднородности электрического потенциала на ядре, уровни энергии и частоты ЯКР. Понятие химического сдвига в спектрах ядерного

магнитного резонанса. Единицы измерения. Интегрирование резонансного сигнала. Зависимость резонансной частоты от структуры. Факторы, определяющие протонные химические сдвиги. Магнитная анизотропия. Эффект электрических полей полярных групп. Спектры ЯМР ядер углерода и ядер со значением спина больше ½. Спин-гамильтониан зеемановского взаимодействия. Природа сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Константы СТВ. Спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия. Природа тонкого взаимодействия. Константы расщепления в нулевом поле. Спин-гамильтониан тонкого взаимодействия.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины:

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Кушнарев Д.Ф., Пройдаков А.Г., Бисикало А.Л. Количественная спектроскопия ЯМР многокомпонентных систем природного происхождения.- Иркутск: Изд-во ИГУ. 2013, 106 с. ISBN 978-5-9624-0802-6 – 16 экз.

Дополнительная:

1. Преч Э. Определение строения органических соединений : таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер ; пер. с англ. Б. Н. Тарасевич. - М. : Мир : Бином. Лаб. знаний, 2006. - 439 с. : табл. ; 24 см. - (Методы в химии). - Предм. указ.: с. 411-428. - **Пер. изд. : Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data / E. Pretsch, P. Bullmann, C. Affolter. - ISBN 5-94774-572-0. - ISBN 5-03-003586-9 - 19 экз**
2. Пентин, Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии : учеб. пособие / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. - М. : Мир : Бином. Лаборатория знаний, 2008. - 398 с. : ил. ; 22 см. - (Методы в химии). - Библиогр.: с. 392-393. - **ISBN 978-5-03-003846-9. - ISBN 978-5-03-003846-9 – 11 экз**
3. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии [Текст] : учеб. для студ. вузов, обуч. по спец. 011000 "Химия" и напр. подгот. 510500 "Химия" / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. - М. : Мир : АСТ, 2003. - 683 с. : портр, граф.; 22 см. - (Методы в химии). - Библиогр.: с. 658-661. - Предм. указ.: с. 662-673. - **ISBN 5-03-003470-6. - ISBN 5-17-018760-2 - 1 экз**
4. Бучаченко А.Л., Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. «Наука» СО АН г.Новосибирск. 1978 г.285 с.
5. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М. Изд-во МГУ. 1980. 272 с.
6. Х. Гюнтер Введение в курс спектроскопии ЯМР М. Мир. 1984.- 478с.
7. Э.Дероум Современные методы ЯМР для химических исследований М. Мир. 1992. 401 с.

Интернет-источники:

<http://library.books27x7.com>

<http://www2.viniti.ru>

<http://elibrary.ru>

<https://www.reaxys.com>

<http://www.info.reaxys.com>

<http://www.Lbz.ru>

10. Материально-техническое обеспечение

Материалы: набор стандартных образцов для наблюдения явления ядерного-магнитного резонанса и химической поляризации ядер.

Оборудование:

Спектрометр ядерного магнитного резонанса VXR-500S «Varian», снабженный датчиками для регистрации всех магнитно-активных ядер. Пакет программ для моделирования спектров ЯМР и расчета структурных формул.

11. Образовательные технологии

Реализация компетентного подхода в подготовке специалиста предусматривает наряду с **аудиторной деятельностью** студента и преподавателя (лекции, семинарские занятия), написание отчетов, рефератов, докладов, их изложение, обсуждение с использованием компьютерных технологий, предусматривает работу с электронной библиотекой - знакомство с современным состоянием проблемы, ее представление как отечественными, так и зарубежными исследователями.

12. Оценочные средства текущего контроля:

Коллоквиумы, устное собеседование, контрольные работы

Оценочные средства для промежуточной аттестации

Оценочные средства для промежуточной аттестации – зачет с оценкой.

Промежуточная аттестация (*зачет*) может проводиться в форме устного собеседования или в виде тестовых заданий с открытыми вопросами.

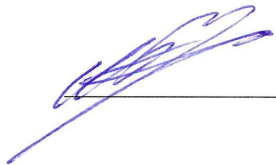
Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для зачета:

1. Природа электромагнитного излучения. Энергетические характеристики, соответствующие различным видам излучения.
2. Различные виды переходов в атомах и молекулах.
3. Химические процессы, влияющие на естественную ширину спектральной линии. Влияние на нее равновесных химических процессов.
4. Основы и суть метода фотоэлектронной спектроскопии.
5. Суть и основы методов атомной эмиссионной спектроскопии.
6. Связь кривых потенциальной энергии молекул с электронными спектрами.
7. Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области электромагнитного излучения. Применение электронной спектроскопии.
8. Спектроскопия в инфракрасной области. Гармонические и ангармонические колебания.
9. Характеристичность ИК-спектроскопии для различных классов органических соединений.
10. Процессы, происходящие при столкновении молекул с высокоэнергетическими электронами. Суть и основы масс-спектрометрии.
11. Применение масс-спектроскопии для идентификации химических молекул. Характеристичность масс-спектров для различных классов органических молекул.
12. Влияние изотопов на характер масс-спектров.
13. Основы спектроскопии ЯМР. Магнитные моменты ядер. Спиновое число. Переходы в спектроскопии ЯМР. Заселенность уровней.
14. Основные параметры в спектроскопии ЯМР ^1H . Химический сдвиг, константы спин-спинового взаимодействия. Интенсивность спектральных линий. Требования к стандартам и растворителям.
15. Характеристичность химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^1H . Мультиплетность сигналов.
16. Основные параметры в спектроскопии ЯМР ^{13}C . Характеристичность и диапазоны химических сдвигов для основных классов органических соединений. Требования к стандартам и растворителям.
17. Методы атомно-адсорбционного анализа.
18. Мессбауровская спектроскопия, основы методы, области применения.
19. Ядерный квадрупольный резонанс, Ядра, обладающие квадрупольным моментом.
20. Обменные процессы и ширина линий в различных спектрах.
21. Расшифровка ИК-спектров органических молекул.
22. Расшифровка масс-спектров органических молекул.

23. Схемы распада и представление основных характеристичных пиков в масс-спектрах конкретных молекул.
24. Расшифровка спектров ЯМР ^1H органических молекул.
25. Представление спектров ЯМР ^1H конкретных органических молекул.
26. Использование аддитивных схем для расчетов химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C органических молекул.
27. Мультиплетность в спектрах ЯМР ^1H фторсодержащих органических соединений.

Программу составил профессор кафедры аналитической химии химического факультета ИГУ,

д-р хим. наук, профессор



А.Г. Пройдаков

Программа рассмотрена на заседании кафедры аналитической химии

«11» *июни* 201*9* г. Протокол № *8*

Зав. кафедрой, профессор



А.Г. Пройдаков