

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

Рабочая программа дисциплины (модуля)

1. Наименование дисциплины (модуля): **Сверхтонкие взаимодействия в химии твердого тела и их исследование методом ядерного гамма-резонанса.**

Краткая аннотация:

Спецкурс предназначен для аспирантов, выполняющих диссертационную работу по тематике, относящейся к одному из разделов структурной неорганической химии, химии твердого тела, гетерогенного катализа и адсорбции, магнетохимии, химического материаловедения и других областей химии. В нем изложены физические принципы ядерного гамма-резонанса и основанной на его использовании мессбауэровской гамма-резонансной спектроскопии.

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

3. Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки. Направленность (профиль) Неорганическая химия, Физическая химия, Радиохимия, Химия твердого тела

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

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

Формируемые компетенции (код компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<i>УК-1</i> способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, генерированию новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	В1 (УК-1) Владеть навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях
<i>УК-2</i> способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том	З1 (УК-2) Знать методы научно-

числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки	исследовательской деятельности
<i>ОПК-1</i> способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в соответствующей профессиональной области с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий	<i>У1 (ОПК-1) Уметь</i> выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования
ПК-1 Способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.01 Неорганическая химия	31 (ПК-1). Знать современное состояние науки в области неорганической химии
ПК-4 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.04 Физическая химия	32 (ПК-4) Знать место и роль структурных исследований в физической химии
ПК-12 Способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.14 Радиохимия	<i>У4 (ПК-12) Уметь</i> решать конкретные задачи профессиональной деятельности с применением рентгеновских спектральных методов
ПК-16 способность к самостоятельному проведению научно-исследовательской работы и получению научных результатов, удовлетворяющих установленным требованиям к содержанию диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по направленности (научной специальности) 02.00.21 Химия твердого тела	37 (ПК-16) Знать теоретические основы физико-химических методов, применяемых в химии твердого тела, возможности и ограничения этих методов при решении практических задач материаловедения

6. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетных единицы, всего 108 часов, из которых 60 часов составляет контактная работа аспиранта с преподавателем (36 часов занятия лекционного типа, 4 часа семинарские занятия, 4 часа групповые консультации, 4 часа индивидуальные консультации, 6 часов мероприятия текущего контроля успеваемости, 6 - мероприятия промежуточной аттестации), 48 часа составляет самостоятельная работа аспиранта.

7. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

В специалитете или магистратуре должна быть освоена дисциплина «Современные физические методы диагностики материалов».

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них			
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости коллоквиумы, практические контрольные занятия и др)*	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов. вит.п..	Всего
Использование ядерных излучений для получения химической информации (метод радиоактивных индикаторов, «метод $\Delta\lambda/\lambda$ », анализ	6	4					4			2

взаимодействий позитронов с «химическим окружением», метод μ SR, метод возмущенных угловых корреляций). Химическая диагностика посредством анализа сверхтонких взаимодействий.										
Физические основы ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра). Мессбауэровская спектроскопия. Спектры поглощения, эмиссионные спектры, спектры отражения, спектры «на электронах конверсии». Форма резонансного пика. Факторы, влияющие на время регистрации мессбауэровского спектра, обеспечивающее возможность корректного расчета его параметров.	10	4	2			2	8			2
Динамические параметры мессбауэровских спектров: f-фактор и температурный сдвиг (доплеровский сдвиг второго порядка). Их связь с электронной структурой и локальным кристаллохимическим окружением мессбауэровского атома.	6	2		2			4			2
Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров. Изомерный (химический) сдвиг. Причины появления изомерных сдвигов и их химическая интерпретация. Изомерные	8	2	2			2	6			2

сдвиги 5s5p-элементов (^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te). Изомерные сдвиги ^{57}Fe . Пересчет изомерных сдвигов, полученных с разными источниками и относительно различных «стандартных поглотителей»).										
Квадрупольное взаимодействие. Квадрупольные моменты ядер и их взаимодействие с градиентом электрического поля (ГЭП) в кристаллах. Исследование квадрупольных взаимодействий методами ЯКР и ЯМР. Особенности наблюдения квадрупольных взаимодействий методом ЯГР. Происхождение градиентов электрического поля. ГЭП, обусловленный окружающими ионами. ГЭП, обусловленный валентными электронами резонансного атома. Влияние температуры. Знак константы квадрупольного взаимодействия.	4	2					2			2
Соотношение между интенсивностями компонент квадрупольного дублета. Влияние ориентации образца относительно оси наблюдения. Определение знака константы квадрупольного взаимодействия. Эффект Гольданского-Карягина. Другие возможные причины асим-	8	2		2		2	6			2

метрии квадрупольного дублета. Установление истинной причины асимметрии.										
Магнитное сверхтонкое расщепление мессбауэровских спектров. Спектры ^{57}Fe . Диаграмма подуровней основного и первого возбужденного состояния. Расчет значений магнитного сверхтонкого поля. Происхождение магнитного поля на ядрах железа. Знак сверхтонкого поля.	4	2					2			2
Условия появления магнитной структуры спектров ^{57}Fe . Интенсивности линий магнитной сверхтонкой структуры. Особенности спектров ферро-, ферри- и антиферромагнетиков при проведении измерений во внешнем магнитном поле. Спектры поликристаллических образцов и монокристаллов.	4	2					2			2
Магнитное сверхтонкое расщепление мессбауэровских спектров ^{119}Sn . Комбинированное магнитное и электрическое сверхтонкое взаимодействие для первого возбужденного состояния (ядерный спин $I_e = 3/2$).	6	2			2		4			2

<p>Примеры интерпретации спектров ^{57}Fe и ^{119}Sn, содержащих структуру магнитного сверхтонкого расщепления. Спектры магнитного сверхтонкого расщепления при проведении мессбауэровских измерений на ядрах ^{121}Sb (переход $I_e = 7/2 \rightarrow I_g = 5/2$).</p>	4	2					2			2
<p>Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования быстрых процессов. Электронный перенос между соседними катионами. Переход Вервея в магнетите. Проявление суперпарамагнетизма в спектрах ^{57}Fe.</p>	4	2					2			2
<p>Мессбауэровская спектроскопия на ядрах примесных атомов. Метод мессбауэровского диамагнитного зонда. Факторы, влияющие на величину магнитного поля на ядрах диамагнитных катионов. Примеры интерпретации спектров катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в структуре 3d-металлов.</p>	4	2					2			2
<p>Применение диамагнитных зондовых катионов для исследования границы раздела твердое тело/газ и протекающих на ней реакций. Антиферромагнитный субстрат Cr_2O_3. Условия перехода ионов ^{119}Sn, ^{121}Sb,</p>	4	2					2			2

<p>^{125}Te из объема на поверхность частиц оксида хрома. Причина стабилизации поверхностных атомов олова, сурьмы и теллура в низших степенях окисления при отжиге в водороде.</p>										
<p>Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования высокодисперсных веществ. Наблюдающиеся изменения вероятности переходов без отдачи, изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, магнитного сверхтонкого расщепления. Суперпарамагнитная релаксация. «Коллективные тепловые возбуждения» в магнитноупорядоченных частицах.</p>	4	2					2			2
<p>Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования кристаллохимии магнитноупорядоченных соединений. Оксиды со структурой шпинели. Соединения железа в высших степенях окисления. Особенности проявления процесса диспропорционирования Fe(IV) в спектрах ^{57}Fe и спектрах зондовых катионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$.</p>	4	2					2			2
<p>Применение мессбауэровской спектроскопии в гетерогенном катали-</p>	6	2			2		4			2

зе. Катализаторы, содержащие нанесенные соединения железа. Катализатор синтеза аммиака. Катализаторы обессеривания нефти на основе сульфида железа и молибдена. Реакция окисления СО кислородом в присутствии Cr ₂ O ₃ с добавками ¹¹⁹ Sn. Фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированные добавками катионов олова, сурьмы и железа.											
Промежуточная аттестация зачет	22							6	16		
Итого	108	36	4	4	4	6	60			48	

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:

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Основная литература

1. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966.
2. Фабричный П.Б. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1981. Т. 30. С. 143.
3. Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Дано М. // Рос. хим. журнал 2007. Т. 60. С. 44.

4. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969.
5. Практикум по физической химии. Физические методы исследования (под ред. М.Я.Мельникова, Е.П.Агеева, В.В.Лунина). М. Академия, 2014.

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

Фабричный Павел Борисович д.х.н., профессор pf_1404@yahoo.fr

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

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

Образцы оценочных средств, в том числе в виде:

- контрольных вопросов:
 1. Проанализировать механизм влияния температуры на различные параметры мессбауэровского спектра.
 2. Указать сверхтонкие параметры спектра ^{57}Fe , зависящие от валентного и спинового состояния резонансного атома.
 3. Перечислить возможные спектральные проявления комбинированного сверхтонкого взаимодействия. Определение знака $eV_{zz}Q$. Информация, получаемая при проведении дополнительных измерений в парамагнитной области.
 4. Рассмотреть корреляции между соответствующими параметрами мессбауэровских спектров ^{57}Fe и ^{119}Sn .
 5. Рассмотреть различные методы определения значений решеточной (дебаевской) температуры Θ_M на основании мессбауэровских измерений.
- домашних заданий:
 1. Рассчитать значение сверхтонкого поля H на ядрах примесных ионов $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 100 К на основании их мессбауэровского спектра.
 2. Оценить значение температуры Нееля для одного из антиферромагнетиков на основании его мессбауэровского спектра ^{57}Fe , измеренного при трех различных температурах ($T = 100, 300$ и 500 К).

3. Рассчитать значения угла θ между направлением магнитного момента Fe^{3+} и тригональной осью кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 300 и 100 К.

• полного перечня вопросов к зачёту:

1. Указать существующие методы определения знака константы квадрупольного взаимодействия $eV_{zz}Q$ для ядра с $I = 3/2$. Пояснить информацию, получаемую для химии твердого тела, содержащуюся в данных, относящихся к квадрупольному сверхтонкому взаимодействию.
2. Проанализировать механизм влияния температуры на различные параметры мессбауэровского спектра.
3. Указать факторы, оказывающие влияние на значение площади A мессбауэровского спектра (рассмотреть возможные причины изменения площади спектра). Перечислить способы, позволяющие увеличить значение A . Рассмотреть алгоритм выбора оптимальной толщины поглотителя.
4. Перечислить сверхтонкие параметры спектра ^{57}Fe , зависящие от валентного и спинового состояния резонансного атома.
5. Проанализировать зависимость изомерного сдвига ^{119}Sn от строения электронной оболочки атома олова в его различных соединениях. Интерпретация «стереохимической активности» неподеленной электронной пары Sn(II) на основании значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра ^{119}Sn .
6. Комбинированное сверхтонкое взаимодействие. Его спектральное проявление. Определение знака $eV_{zz}Q$. Указать информацию, получаемую посредством проведения дополнительных мессбауэровских измерений в парамагнитной области.
7. Проанализировать влияние перехода Вервея в магнетите на параметры мессбауэровских спектров ^{57}Fe .
8. Проанализировать влияние текстуры образца на различные параметры мессбауэровского спектра.
9. Рассмотреть корреляции между соответствующими параметрами мессбауэровских спектров ^{57}Fe и ^{119}Sn .
10. Перечислить различные варианты регистрации мессбауэровских спектров и указать особенности получаемой информации.
11. Метод мессбауэровского диамагнитного зонда. Рассмотреть механизм спиновой поляризации электронной оболочки ^{119}Sn и указать факторы, влияющие на величину индуцированного магнитного сверхтонкого поля.
12. Рассмотреть различные методы определения значений решеточной (дебаевской) температуры Θ_m на основании мессбауэровских измерений.
13. Аналитические применения мессбауэровской спектроскопии. Сравнение с другими физико-химическими методами.
14. Указать принцип применения мессбауэровской спектроскопии для исследования гранулометрического состава наноразмерных веществ.
15. Перечислить факторы, влияющие на значение ширины мессбауэровского пика на его полувысоте (Γ). Пояснить физический смысл термина «естественная ширина» Γ_0 уровня возбужденного состояния.

Примеры ПКЗ

1. Проанализировать возможные алгоритмы применения зондовых ядер ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{57}Fe для диагностики модифицирующего действия примесных добавок катионов при разработке фотокаталитических материалов на основе диоксида титана.
2. Сравнить информативность мессбауэровских спектров зондовых катионов ^{57}Fe и ^{119}Sn при исследовании магнитно-упорядоченных веществ. Рассмотреть происхождение возможных артефактов. Привести примеры комбинированного использования нескольких гамма-резонансных ядер для контроля гранулометрического состава высокодисперсных ферромагнетиков.

Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения

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

Оценочные средства для промежуточной аттестации по дисциплине «Сверхтонкие взаимодействия в химии твердого тела и их исследование методом ядерного гамма-резонанса» на основе карт компетенций выпускников

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю) и ШКАЛА оценивания					ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНИВАНИЯ*
	1	2	3	4	5	
В1 (УК-1) Владеть навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	Отсутствие навыков	Фрагментарное применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но не систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач	Успешное и систематическое применение навыков анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях	ПКЗ на предмет установления последовательности действий при решении поставленной задачи с учетом знаний и навыков, полученных в курсе
31 (УК-2) Знать методы научной исследовательской деятельности	Отсутствие знаний	Фрагментарные представления о методах научной исследовательской деятельности	Неполные представления о методах научной исследовательской деятельности	Сформированные, но содержащие отдельные пробелы представления о методах научной исследовательской деятельности	Сформированные систематические представления о методах научной исследовательской деятельности	Индивидуальное собеседование

У1 (ОПК-1) Уметь выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	Отсутствие умений	Испытывает затруднения при использовании в профессиональной деятельности экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования	Неполные представления о современных экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования	Сформированные, но содержащие отдельные проблемы, представления о современных экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования	Сформированные систематические представления о современных экспериментальных и расчетно-теоретических методов исследования	индивидуальное собеседование; письменные ответы на вопросы.
31 (ПК-1). Знать современное состояние науки в области неорганической химии	Отсутствие знаний	Испытывает затруднения при формулировке основных тенденций развития современной неорганической химии	Допускает многочисленные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области неорганической химии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	Допускает отдельные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области неорганической химии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	Умеет установить логическую взаимосвязь между полученными фундаментальными знаниями в области неорганической химии и подходами к решению задач профессиональной деятельности	ПКЗ: установление последовательности действий при решении поставленной задачи (описать алгоритм выполнения действия)
32 (ПК-4) Знать место и роль структурных исследований в физической химии	Отсутствие знаний	Испытывает затруднения при определении круга задач, которые могут быть решены с использованием	Допускает многочисленные ошибки при определении круга задач, которые могут быть решены с использованием	Допускает отдельные ошибки при определении круга задач, которые могут быть решены с использованием метода	Умеет установить логическую взаимосвязь между полученными фундаментальными знаниями и определении кру-	ПКЗ: установление последовательности действий при решении поставленной задачи (описать

		метода ядерного гамма-резонанса	метода ядерного гамма-резонанса	ядерного гамма-резонанса	га задач, которые могут быть решены с использованием метода ядерного гамма-резонанса	алгоритм выполнения действия)
У4 (ПК-12) Уметь решать конкретные задачи профессиональной деятельности с применением рентгеновских спектральных методов	Отсутствие умений	Испытывает затруднения при расшифровке результатов измерений, полученных методом ядерного гамма-резонанса	Допускает ошибки при расшифровке результатов измерений, полученных методом ядерного гамма-резонанса	Допускает отдельные ошибки при расшифровке и интерпретации результатов измерений, полученных методом ядерного гамма-резонанса	Умеет расшифровать и интерпретировать результаты измерений, полученные методом ядерного гамма-резонанса	ПКЗ: установление последовательности действий при решении поставленной задачи (описать алгоритм выполнения действия)
31 (ПК-16) Знать современное состояние науки в области химии твердого тела	Отсутствие знаний	Испытывает затруднения при решении конкретных задач современной химии твердого тела	Допускает многочисленные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области химии твердого тела	Допускает отдельные ошибки при выявлении логической взаимосвязи между полученными фундаментальными знаниями в области химии твердого тела и подходами к решению задач профессиональной деятельности	Умеет установить логическую взаимосвязь между полученными фундаментальными знаниями в области химии твердого тела и подходами к решению задач профессиональной деятельности	ПКЗ: установление последовательности действий при решении поставленной задачи (описать алгоритм выполнения действия); подготовка и проведение бесед, дискуссий