

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

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета,
Акад. РАН, профессор



/С.Н.Калмыков/
«30» августа 2022 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)

**Сверхтонкие взаимодействия в химии твердого тела и их исследование методом
ядерного гамма-резонанса**

Ultrafine interactions in solid state chemistry and their study by nuclear gamma resonance

Уровень высшего образования:

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

Москва 2022

1. Краткая аннотация:

Название дисциплины - Сверхтонкие взаимодействия в химии твердого тела и их исследование методом ядерного гамма-резонанса (Ultrafine interactions in solid state chemistry and their study by nuclear gamma resonance)

Цель изучения дисциплины – 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 кадров высшей квалификации

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

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

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

6. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия. В специалитете или магистратуре должна быть освоены

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

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

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе									
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них					Самостоятельная работа обучающегося, часы из них				
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п.	Всего	
Тема 1	4	1	2				3	1		1	
Тема 2	4	1	2				3	1		1	
Тема 3	4	1	2				3	1		1	
Тема 4	4	1	2				3	1		1	
Тема 5	4	1	2				3	1		1	
Тема 6	4	1	2				3	1		1	
Тема 7	4	1	2				3	1		1	
Тема 8	4	1	2				3	1		1	
Тема 9	4	1	2				3	1		1	
Тема 10	4	1	2				3	1		1	
Тема 11	4	1	2				3	1		1	
Тема 12	4	1	2				3	1		1	
Тема 13	4	1	2				3	1		1	
Тема 14	4	1	2				3	1		1	
Тема 15	7	2	4				6	1		1	
Тема 16	7	2	4				6	1		1	
Промежуточная аттестация <u>зачет</u>	2	2	2								
Итого	72	18	36			2	56	16		16	

Содержание тем:

Тема 1. Использование ядерных излучений для получения химической информации (метод радиоактивных индикаторов, «метод / », анализ взаимодействий позитронов с «химическим окружением», метод μ SR, метод возмущенных угловых корреляций). Химическая диагностика посредством анализа сверхтонких взаимодействий.

Тема 2. 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.

Тема 3. Динамические параметры мессбауэровских спектров: f-фактор и температурный сдвиг (доплеровский сдвиг второго порядка). Их связь с электронной структурой и локальным кристаллохимическим окружением мессбауэровского атома.

Тема 4. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров. Изомерный (химический) сдвиг. Причины появления изомерных сдвигов и их химическая интерпретация. Изомерные 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».

Тема 5. 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.

Тема 6. Соотношение между интенсивностями компонент квадрупольного дублета. Влияние ориентации образца относительно оси наблюдения. Определение знака константы квадрупольного взаимодействия. Эффект Гольданского-Карягина. Другие возможные причины асимметрии квадрупольного дублета. Установление истинной причины асимметрии.

Тема 7. 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.

Тема 8. 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.

Тема 9. Магнитное сверхтонкое расщепление мессбауэровских спектров ^{119}Sn . Комбинированное магнитное и электрическое сверхтонкое взаимодействие для первого возбужденного состояния (ядерный спин $I_e = 3/2$).

Тема 10. 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 $I_e = 7/2$ $I_g = 5/2$).

Тема 11. Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования быстрых процессов. Электронный перенос между соседними катионами. Переход Вервея в магнетите. Проявление суперпарамагнетизма в спектрах ^{57}Fe .

Тема 12. 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.

Тема 13. 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 , ^{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.

Тема 14. 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 магнитно-упорядоченных частицах.

Тема 15. Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования кристаллохимии магнитно-упорядоченных 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 $^{119}\text{Sn}^{4+}$.

Тема 16. Применение мессбауэровской спектроскопии в гетерогенном катализе. Катализаторы, содержащие нанесенные соединения железа. Катализатор синтеза аммиака. Катализаторы обессеривания нефти на основе сульфида железа и молибдена. Реакция окисления CO кислородом в присутствии Cr_2O_3 с добавками ^{119}Sn . Фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированные добавками катионов олова, сурьмы и железа.

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., Афанасов М.И., Дано М. // Рос. хим. журнал 2007. Т. 60. С. 44.
3. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969.
4. Практикум по физической химии. Физические методы исследования (под ред. М.Я.Мельникова, Е.П.Агеева, В.В.Лунина). М. Академия, 2014.

Дополнительная литература

1. Фабричный П.Б. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева 1981. Т. 30. С. 143.

- Материально-техническое обеспечение: занятия проводятся в обычной аудитории с возможностью подключения техники для демонстрации презентаций

11. Язык преподавания – русский

12. Преподаватели:

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

Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

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 UM 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 UM 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

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

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

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