6 семестр

1. Общие проблемы измерений

Методы измерений: отклонений, разностный, нулевой. Стратегии измерений: когерентные и случайные выборки, мультиплексирование. Погрешности аналоговых и цифровых измерительных устройств. Систематические и случайные ошибки. Источники ошибок. Помехи, шумы. Характеристики измерительных систем: чувствительность, порог обнаружения, разрешающая способность, динамический диапазон, нелинейность, полоса пропускания. Статистические и спектральные характеристики случайных величин. Функция распределения случайной величины. Преобразование сигналов. Частотный спектр. Преобразование Фурье.

2. Измерение давления и вакуумная техника

Физические границы низкого, высокого и сверхвысокого вакуума. Различные режимы течения газа. Процессы переноса при различных давлениях и температурах: диффузия, эффузия (температурная транспирация), вязкость, теплопроводность. Проводимость элементов вакуумных систем. Методы получения вакуума.

Классификация вакуумных насосов по принципу их действия. Напуск газа в вакуумную камеру. Измерение давления в вакуумных системах. Механические, пьезоэлектрические, тепловые и ионизационные манометры, принципы их действия. Физические ограничения диапазонов применимости различных манометров. Течи в вакуумной системе. Влияние натекания на скорость откачки и предельный вакуум. Методы обнаружения течей. Стационарные и импульсные методы получения высоких давлений. Методы измерения высоких давлений.

3. Хроматография

Хроматографическое разделение смеси веществ. Физическая и химическая адсорбция. Адсорбционно-десорбционное равновесие. Изотермы адсорбции. Изотермы Ленгмюра, Генри, полислойной адсорбции. Кинетика адсорбции-десорбции в потоке газа-носителя. Концепция теоретических тарелок. Закон распределения Нернста. Ширина и форма хроматографического пика. Принципиальное устройство и схема работы хроматографа. Аналитические характеристики хроматографической системы и отдельных её элементов. Набивные и капиллярные хроматографические колонки, их параметры. Оптимальные размеры и разрешение хроматографической колонки. Устройство газового хроматографа. Детекторы. Зависимость вре-

мени удерживания от температуры. Хроматография с программируемым нагревом.

Жидкостная хроматография. Градиентное элюирование. Устройство жидкостного хроматографа. Детекторы в жидкостной хроматографии.

4. Масс-спектрометрия

Метод масс-спектрометрического анализа. Единицы измерения массы, применяемые в масс-спектрометрии. Блок-схема масс-спектрометра. Аналитические характеристики масс-спектрометра: точность измерения масс, разрешающая способность, динамический диапазон, порог детектирования, чувствительность. Методы ионизации: ионизация электронным ударом, химическая ионизация, фотоионизация, полевая ионизация, полевая десорбция, бомбардировка быстрыми атомами, матричная лазерная ионизация десорбцией (MALDI), электроспрей. Молекулярные, осколочные, квазимолекулярные ионы. Метастабильные ионы. Методы детектирования ионов. Масс-анализаторы: принципы действия, разрешающая способность. Секторный магнитный масс-анализатор, квадрупольный масс-анализатор, квадрупольные ионные ловушки, времяпролетный масс-анализатор, масс-спектрометр ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье. Решение структурных задач методами масс-спектрометрии. Тандемная масс-спектрометрия. Селекция ионов. Методы фрагментации ионов. Комбинации масс-спектрометра с жидкостным и газовым хроматографами. Применения масс-спектрометрии для решения задач биологии, химии, анализа окружающей среды, фармакологии, построения систем безопасности.

7 семестр

6. Оптическая спектроскопия

Поглощение света веществом. Закон Ламберта–Бугера–Бэра. Спектры поглощения, испускания и рассеяния. Радиационное время жизни и истинное время жизни возбужденного состояния. Интенсивность спектральных линий. Форма и ширина спектральной линии. Естественное, доплеровское и столкновительное уширение спектральных линий. Аппаратная ширина линии. Равновесное тепловое излучение. Формула Планка. Яркостная, цветовая и радиационная пирометрия. Источники излучения в различных спектральных диапазонах. Примеры источников равновесного и неравновесного излучения.

Приемники излучения на основе внешнего фотоэффекта. Принцип действия фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Приемники излучения на основе внутреннего фотоэффекта. Шумы и порог чувствительности детек-

торов электромагнитного излучения. Квантовый выход. Приемники излучения для различных спектральных диапазонов. Классы спектральных приборов: спектроскопы, спектрографы, монохроматоры, полихроматоры. Диспергирующие элементы спектральных приборов: призма, дифракционная решетка, интерферометр. Разрешающая способность спектральных приборов.

Спектральные диапазоны и соответствующие им степени свободы в молекулярных системах. Вращательные спектры и микроволновая спектроскопия. Модель жесткого ротатора. Колебательные спектры и инфракрасная спектроскопия. Гармонический и ангармонический осцилляторы. Колебания многоатомных молекул. Колебательно-вращательные переходы в двухатомной молекуле. Электронные переходы и спектроскопия в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Диссоциационный предел спектра. Определение энергии диссоциации. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектральные методы измерения температуры в неравновесных системах.

7. Лазерная спектроскопия

Когерентное оптическое усиление в активной среде. Пороговая инверсная заселенность уровней. Устройство лазера. Газовые, твердотельные, жидкостные лазеры. Модовый состав лазерного излучения. Перестройка частоты лазерного излучения. Генерация коротких импульсов: методы модуляции добротности и самосинхронизации мод. Преимущества применения лазеров в качестве источников света в спектроскопии. Абсорбционный, внутрирезонаторный, оптико-акустический и флуоресцентный методы лазерной спектроскопии.

8. Измерение температуры

Понятие температуры. Диапазон температур в химической физике. Первичные термометры. Контактные методы измерения температуры (термометры расширения, термометр сопротивления, термопара). Бесконтактные методы измерения температуры. Равновесное излучение. Формула Планка. Яркостная, цветовая и радиационная пирометрия. Понятие температуры в неравновесных системах на примере плазмы тлеющего разряда. Методы измерения температуры электронов и тяжелых частиц.

9. Радиоспектроскопия

Магнитные моменты электрона, ядер и атомов. ЯМР-активные ядра. Спин в постоянном магнитном поле. Магнитный момент и Ларморова прецессия. Поглощение энергии ВЧ-поля системой ядерных спинов. Спектроско-

пия ядерного магнитного резонанса. Химический сдвиг: константа экранирования, единицы измерения, эквивалентные ядра. Спин-спиновое взаимодействие, спектры первого порядка, простые правила интерпретации сверхтонкой структуры. Применение метода ЯМР для исследования структуры молекул. Обменные явления: медленный и быстрый обмен. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра. Требования к однородности постоянного магнитного поля; способы минимизации аппаратурного уширения линий. Интенсивность и ширина линий спектра ЯМР. Продольная (спин-решеточная) и поперечная (спин-спиновая) релаксация. Основы динамических методов ЯМР: 90º- и 180º-импульсы; фурье-спектроскопия ЯМР.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Сверхтонкая структура спектра ЭПР. Структурные и динамические характеристики вещества, определяемые методами ЭПР. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра. Особенности регистрации сигналов ЭПР: волноводы и резонаторы, низкочастотная модуляция поляризующего магнитного поля, запись спектров в виде производной. Сопоставление частотных диапазонов ЭПР и ЯМР.

Промежуточная и итоговая аттестация по дисциплине «Физические методы исследований»

Промежуточная аттестация по дисциплине «Физические методы исследований» в **7 семестре** осуществляется в форме устного экзамена по билетам, которые формируются согласно содержанию программы курса **обоих семестров**.

Промежуточная аттестация по дисциплине «Физические методы исследований» в **6 семестре** осуществляется в форме дифференцированного зачета и устного экзамена по билетам, которые формируются согласно содержанию программы курса **обоих семестров.** Зачет включает в себя следующие этапы:

- защита домашних заданий и проверка теоретических знаний студента;
- выполнение и сдача лабораторных работ.

Критерии оценивания знаний, умений и навыков работы по дисциплине «Физические методы исследований»

По результатам защиты заданий текущего контроля за каждое задание выставляется оценка по 10-балльной шкале.

При выставлении оценки за устный экзамен учитываются ответы на вопросы экзаменационного билета и решение задачи (задач), а также отве-

ты на уточняющие вопросы по билету и дополнительные вопросы по программе курса.

Оценка «**отлично (10)**» выставляется студенту, показавшему всесторонние систематизированные глубокие знания в рамках программы курса и за её пределами, умение решать задачи по физическим методам исследований, умение уверенно делать обоснованный выбор в пользу определенного и/или комбинированного метода исследования при решении сложной нестандартной задачи с проведением всех необходимых оценок.

Оценка «**отлично (9)**» выставляется студенту, показавшему всесторонние систематизированные глубокие знания в рамках программы курса, умение решать задачи по физическим методам исследований, умение делать обоснованный выбор в пользу определенного и/или комбинированного метода исследования при решении нестандартной задачи с проведением всех необходимых оценок.

Оценка «**отлично (8)**» выставляется студенту, показавшему всесторонние систематизированные глубокие знания в рамках программы курса, умение решать задачи по физическим методам исследований, умение делать выбор в пользу определенного метода исследования с проведением всех необходимых оценок, однако при решении нестандартных задач допустившему некоторые несущественные неточности.

Оценка «**хорошо (7)**» выставляется студенту, если он продемонстрировал твердые знания и уверенное понимание материала учебной программы и умение свободно применять теоретические основы физических методов исследований на практике при решении типовых задач, однако при решении нестандартных задач допустил некоторые неточности.

Оценка «**хорошо (6)**» выставляется студенту, если он продемонстрировал твердое знание материала учебной программы и умение применять теоретические основы физических методов исследований на практике при решении типовых задач.

Оценка «**хорошо (5)**» выставляется студенту, если он продемонстрировал твердое знание материала учебной программы и умение применять теоретические основы физических методов исследований на практике при решении типовых задач, однако допустил при ответе ряд несущественных неточностей.

Оценка «**удовлетворительно (4)**» выставляется студенту, показавшему владение основными знаниями, необходимыми для правильного подхода к решению типовых задач в объеме программы и продемонстрировавшему общее понимание теоретических основ физических методов исследований, однако демонстрируемые знания имеют разрозненный характер, что не препятствует дальнейшему обучению.

Оценка «**удовлетворительно (3)**» выставляется студенту, показавшему владение основными знаниями, необходимыми для правильного подхода к

решению типовых задач в объеме программы, и продемонстрировавшему общее понимание теоретических основ физических методов исследований, однако демонстрируемые знания могут содержать некоторые пробелы и иметь несистемный разрозненный характер, что не препятствует дальнейшему обучению.

Оценки «**неудовлетворительно (2)**» или «**неудовлетворительно (1)**» выставляется студенту, если у него отсутствуют знания базовой составляющей дисциплины, либо допускаются грубые ошибки в изложении материала, либо отсутствует владение терминологией, отсутствует умение находить правильные подходы к решению типовых задач в объеме программы курса.

Процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности

Порядок проведения защиты заданий текущего контроля

Для допуска к защите задания обучающийся должен решить все задачи из соответствующего задания. Процедура защиты задания проходит в специально отведенное время в форме коллоквиума по темам избранных задач. В процессе пояснения решения задач из задания преподаватель может задавать уточняющие вопросы из соответствующего раздела по программе курса.

Порядок выполнения и защиты лабораторной работы

Для начала выполнения лабораторной работы обучающийся в начале занятия обязан пройти процедуру допуска с обязательной проверкой теоретических основ изучаемого метода исследования и правил техники безопасности. В случае, если обучающийся не продемонстрировал необходимый минимум знаний, то он не допускается к выполнению лабораторной работы, а продолжает теоретическую подготовку к выполнению работы.

Процедура защиты лабораторных работ осуществляется в период лабораторных занятий по расписанию. В процессе защиты лабораторной работы преподаватель может задавать уточняющие вопросы из соответствующего раздела по программе курса.

Порядок проведения устного экзамена

К промежуточной аттестации в 7 семестре (устному экзамену) допускаются обучающиеся, успешно (не менее чем на оценку «удовлетворительно (3)») защитившие домашние задания.

Экзамен проходит в традиционной форме беседы преподавателя со студентом по теме экзаменационного билета. Экзаменационный билет содержит два теоретических вопроса из программы курса и одну задачу.

Для подготовки к устному ответу обучающемуся отводится от 45 до 60 минут. Во время подготовки к ответу студенту разрешается использовать

свои конспекты лекций и семинаров, а также печатные версии учебных и учебно-методических пособий. Использование электронных устройств (в том числе средств сотовой радиосвязи) не допускается.

В процессе ответа разрешается пользоваться заранее подготовленным планом ответа и заранее подготовленными иллюстрациями/графиками, представленными в бумажном виде. Используемые графики или иллюстрации не должны содержать частей текста доклада. В процессе ответа по билету экзаменатор может задавать уточняющие вопросы. После ответа по билету экзаменатор вправе задавать студенту любые дополнительные вопросы по программе курса.

В совокупности опрос обучающегося на устном экзамене не должен превышать двух астрономических часов.

Пример одного экзаменационного билета

1. Измерение давления в вакуумных системах. Принципы действия манометров различного типа. Физические ограничения применимости различных манометров.
2. Неравновесные системы. Спектральные методы измерения температуры в неравновесных системах.
3. В масс-сепараторе, представляющим собой масс-спектрометр с секторным магнитным полем производится разделение изотопов $^{235}U^{+}/^{238}U^{+}$. Ускоряющая разность потенциалов равна 10 кВ. Магнитное поле в масс-сепараторе равно 1 кГс. В область ионного источника производится напуск из балластного объема, давление в котором равно $P_0 = 10^{-3}$ Торр. Какая должна быть объемная скорость откачки у насоса, откачивающего вакуумную камеру масс-анализатора, если он подключен к вакуумной камере через трубопровод, диаметр которого равен 10 см, длина – 60 см. Проводимость всей системы, через которую происходит натекание газа в вакуумную камеру, можно считать равной $G = 9,4 \cdot 10^{-2}$ л/с .

ЗАДАНИЕ

1. Оптическая спектроскопия, техника спектроскопии и лазеров, измерение температуры

Общие вопросы спектроскопии

1.1. Оцените концентрацию гемоглобина в эритроците, если после разведения крови в 2000 раз и разрушения клеточных мембран световой поток ослабляется на 18.7% при прохождении кюветы толщиной 1 см. Коэффициент поглощения гемоглобина равен 8×10^4 л/(моль·см). Объемная доля эритроцитов в крови составляет 45%. С какой целью перед измерением проводится разбавление крови и разрушение клеточных мембран?

1.2. Уменьшения доплеровской ширины линий добиваются с помощью коллимации молекулярного пучка при истечении газа из малого отверстия

(см. рис. 1). Коллимирующая щель шириной $2b = 1$ мм расположена на расстоянии $d = 5$ см от отверстия. Давление в объеме, в который втекает газ (N_2), составляет $p = 10^{-4}$ Торр, то есть течение происходит в молекулярном режиме. Считая, что уширение линии обусловлено продольным эффектом Доплера, оцените уширение линии ($\nu_0 = 10^{15}$ Гц) при измерениях: а) вдоль ($\delta\nu_{\parallel}$) и б) поперек ($\delta\nu_{\perp}$) оси пучка.

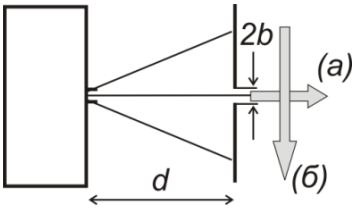


Рис. 1

Электронные, колебательные и вращательные спектры

1.3. На рис. 2 представлен спектр пропускания оксида углерода CO. Нарисуйте схему энергетических уровней молекулы с указанием переходов, наблюдаемых в данном спектре. Определите длину связи в молекуле CO. Покажите, что наличие слабых сателлитных линий можно объяснить изотопным расщеплением. Оцените, наличием каких изотопов оно обусловлено.

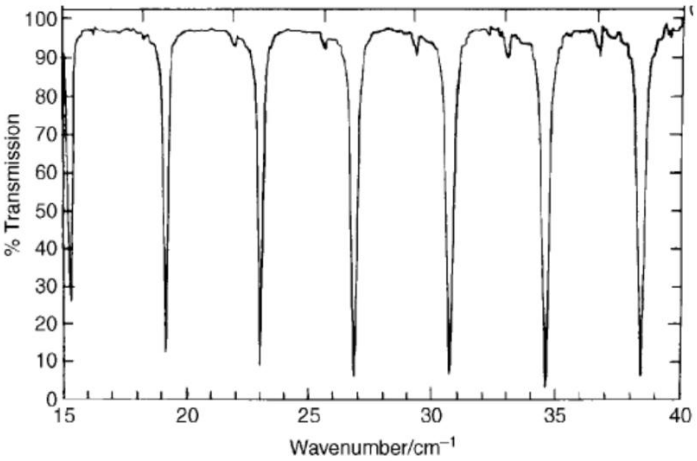


Рис. 2

1.4. На рис. 3 изображен спектр низкого разрешения для деформационного колебания молекулы HCN, полученный при комнатной температуре. Оцените частоту указанных колебаний и вращательную постоянную молекулы (в $см^{-1}$).

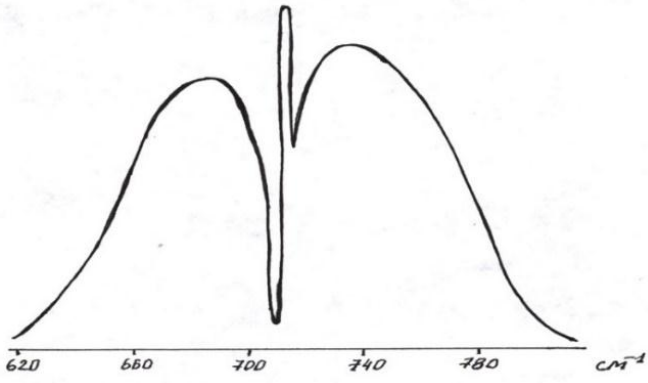


Рис. 3

1.5. На рис. 4 представлен спектр поглощения газообразного HCl. Определите момент инерции и длину связи молекулы HCl. Оцените минимальное разрешение спектрофотометра, позволяющего наблюдать изотопное $^{35}Cl/^{37}Cl$ расщепление линий. Чем обусловлено «сгущение» линий в области больших волновых чисел?

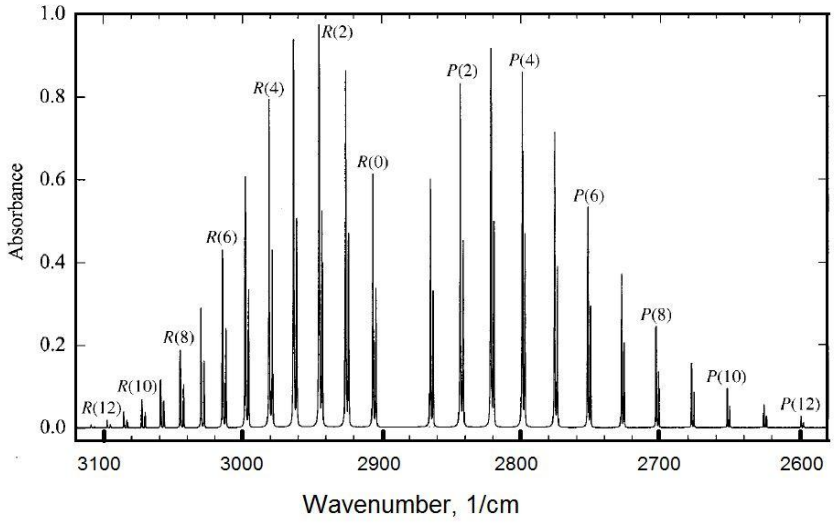


Рис. 4

1.6. Спектр поглощения молекулы HF в ИК-области представляет собой серию линий при 3958.38 $см^{-1}$ (переход $0 \rightarrow 1$), 3778.25 $см^{-1}$ ($1 \rightarrow 2$), 3598.10 $см^{-1}$ ($2 \rightarrow 3$) и слабой второй гармоники ($0 \rightarrow 2$) при 7736.63 $см^{-1}$. Определите силовую постоянную и энергию диссоциации HF.

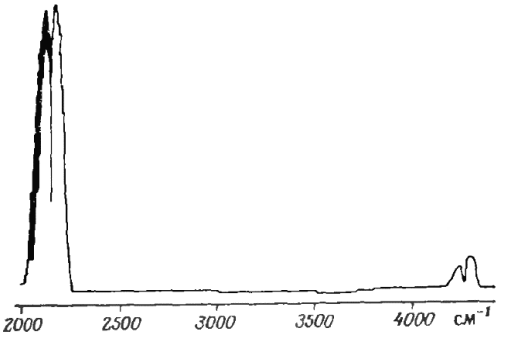


Рис. 5

1.7 На рис. 5 приведен спектр CO. С чем связано наличие слабой полосы в области больших волновых чисел? Как будет меняться вид спектра с повышением температуры? Чем обусловлена ширина наблюдаемых полос? Давление газа 650 мм. рт. ст.

1.8. Обратная линейная дисперсия монохроматора МДР-23 составляет D = 1.2 нм/мм. При исследовании вращательной структуры спектра молекулы HBr в области ~ 500 нм была установлена ширина выходной щели 50 мкм. Удастся ли при этом наблюдать вращательную структуру молекулярных спектров и будет ли разрешено изотопное расщепление $^{79}Br/^{81}Br$ вращательной структуры? Равновесное межъядерное расстояние молекулы HBr равно 1.414 Å.

1.9. Оцените необходимое число штрихов/мм рабочей части дифракционной решетки размером 2×2 $см^2$, позволяющей разрешить вращательную структуру электронно-колебательно-вращательного перехода молекулы I_2 вблизи 530 нм. Для регистрации спектра используется второй порядок дифракции; межъядерное расстояние между атомами йода в молекуле составляет 2.666 Å.

Измерение температуры

1.10. Возбуждение нейтральных частиц A_2 (атомная масса ~ 10 а.е.м., сечение соударения ~ 10 $Å_2$) в плазме при поступательной температуре частиц ~ 100 K и давлении ~ 0.1 атм происходит по схеме $A_2 + e \rightarrow A_2^* + e$, испускание обусловлено спонтанным процессом

$A_2^* \rightarrow A_2 + h\nu$. Оцените минимальное время жизни возбужденного состояния A_2^* относительно спонтанного излучения, которое бы позволяло определять поступательную температуру частиц по доплеровскому уширению спектральной линии ν. Можно ли подобрать переход, удовлетворяющий этому условию, в видимом диапазоне спектра?

1.11. Спектроскопические исследования разряда при давлении 4 Торр показали, что заселенности вращательных уровней $J = 0$ и 9 радикала OH относятся как $N_0 : N_9 = 3 : 2$. Вращательная постоянная OH равна $B = 18.5$ см$^{-1}$. Определите вращательную температуру молекул в разряде. Какой метод измерения поступательной температуры можно рекомендовать для описанных условий?

Детекторы излучения

1.12. Для регистрации периодических импульсов монохроматического излучения имеется вакуумный фотодиод, в котором расстояние между плоскими электродами составляет $d = 1$ см, падение напряжения на фотодиоде $U = 100$ В, работа выхода электрона из фотокатода $A = 3$ эВ. Пригоден ли данный фотодиод для измерения длительности импульсов, если излучение в импульсе является монохроматическим с длиной волны $\lambda \sim 400$ нм, а длительность импульса $\tau \sim 1$ нс?

1.13. Оцените минимальный поток квантов света, который может быть зарегистрирован ФЭУ при комнатной температуре. Фотокатод ФЭУ покрыт оксидным слоем (работа выхода электрона 0.99 эВ, постоянная Ричардсона – $B = 1.18$ А/(см^{2}К^2)), квантовый выход фотоэлектронов составляет $Y = 10^{-3}$.

1.14. Фотометрическая установка состоит из ФЭУ с 8-ю динодами, усилителя и счетчика импульсов. ФЭУ работает в режиме счета фотонов. Сигнал (напряжение на нагрузочном резисторе анода R) подается на усилитель, а после усиления на счетчик импульсов. Для фотокатода данного ФЭУ эффективная постоянная Ричардсона $A = 120 \frac{A}{\text{см}^2\text{К}^2}$, работа выхода электронов 1,5 эВ, площадь фотокатода 1 см^2; коэффициент вторичной электронной эмиссии динодов равен 4; емкость анода 20 пФ, сопротивление нагрузки R=10 кОм. Температура любой части установки 300 К. Оцените минимальную и максимальную частоту следования импульсов (скорость счета), которые можно наблюдать на данной установке в режиме счета фотонов, как можно расширить диапазон частот? Стандартная схема подключения ФЭУ представлена на рис. 6.

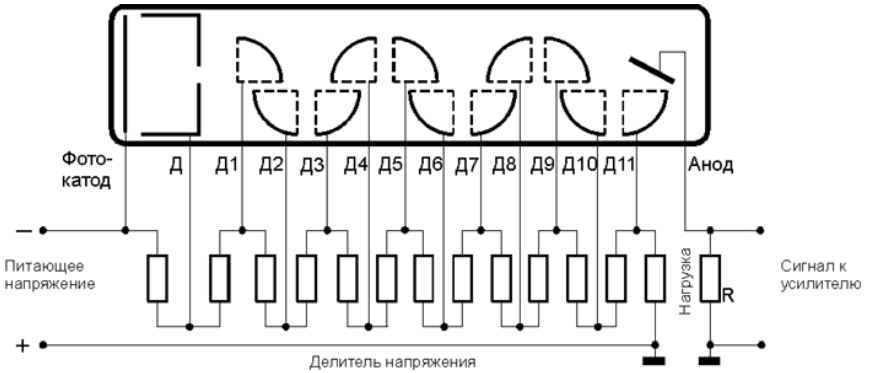


Рис. 6

Лазеры

1.15. Определите добротность резонатора He–Ne-лазера, излучающего на длине волны $\lambda = 0.63$ мкм ($\nu = 4{,}7 \cdot 10^{14}$ Гц) при длине резонатора $L = 1$ м и коэффициенте отражения $R = 99\%$. Оцените уширение линии излучения, выходящего из резонатора в случае одномодового режима. Изобразите схематически спектр генерируемого лазером излучения, если ширина полосы усиления $\Delta\nu = 1000$ МГц.

1.16. Пусть удалось синхронизовать 200 продольных мод непрерывного лазера с длиной резонатора 50 см. Оценить период генерации и длительность полученных импульсов. Определите необходимую для синхронизации мод лазера частоту генерации УЗ-модулятора, если принять, что модуляция осуществляется на частоте межмодовых биений (т.е. равной разности частот между соседними модами резонатора).

Лазерная спектроскопия

1.17. Сечение процесса VT-релаксации (колебательно-поступательной) для молекул примеси M составляет 10^{-20} см^2. Время жизни молекулы M в возбужденном состоянии равно 10^{-4} с. Среднеквадратичная скорость молекул газа составляет $5 \cdot 10^4$ см/с. Оцените, при каком давлении для регистрации плотности молекул примеси M применим метод оптоакустической спектроскопии.

1.18. Коэффициент поглощения молекулы озона на длине волны 250 нм составляет 10^{-17} см^2. Считая, что уровень шумов интенсивности излучения лазера составляет 5%, оцените минимальную концентрацию O_3, регистрируемую методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии в резонато-

ре длиной 30 см при времени регистрации 10^{-2} с. Сравните минимальную концентрацию озона, которую можно зарегистрировать методом абсорбционной спектроскопии в кювете той же длины без использования резонатора.

1.19. Энергия возбуждения атомарного кислорода составляет 8.7 эВ. Какую длину волны излучения лазера следует выбрать для измерения концентрации атомарного кислорода методом двухфотонной лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ)? Можно ли измерить плотность атомов О однофотонной ЛИФ?

1.20. Какую минимальную плотность молекул газа Ni можно определить методом оптоакустической спектроскопии, если используется кювета объемом $V = 50$ см^3, длиной $\Delta x = 10$ см, регистрация выходного сигнала осуществляется милливольтметром, фоновый шум у которого составляет $3 \cdot 10^{-8}$ В. У газа $f = 6$ степеней свободы; абсорбционное сечение $\sigma = 10^{-16}$ см^2, квантовая эффективность (отношение излученной при флуоресценции энергии к поглощенной энергии лазерного излучения) $\eta k = 0$, время жизни возбужденного состояния $\sim 10^{-2}$ с; мощность лазерного излучения $P_L = 100$ мВт, чувствительность микрофона $S_m = 10^{-2}$ В/Па. С какой минимальной частотой необходимо модулировать лазерный пучок, чтобы не происходило насыщение? Какой процесс ограничивает чувствительность метода?

1.21. Какую минимальную плотность молекулярного пучка (ширина пучка $\Delta x = 0.1$ см; абсорбционное сечение молекул $\sigma = 10^{-17}$ см^2) можно определить LIF-методом при эффективности сбора флуоресценции $\delta = 0.5$, если он просвечивается лазером с потоком излучения $n_L = 10^{16}$фотон/с на длине волны $\lambda = 500$ нм. Квантовая эффективность фотокатода $\eta_ф = 0.2$, коэффициент усиления ФЭУ $k = 10^6$, темновой ток $I_т \sim 10^{-14}$ А.

2. Спектроскопия ЯМР И ЭПР

2.1. В спектре системы типа AX_2 наблюдаются четыре линии, характеризующиеся величинами $\delta_1 = 5.8$, $\delta_2 = 5.7$, $\delta_3 = 1.1$, $\delta_4 = 1.0$, $\delta_5 = 0.9$ (относительно ТМС). Каковы химические сдвиги для ядер А и Х и константы взаимодействия между ними? Рабочая частота спектрометра 90 МГц.

2.2. Изобразите вид спектра ПМР (с учетом магнитной неэквивалентности ядер, расщепления линий и интенсивностей) следующих веществ: $H_3C - {}^{31}PH - CH_3$, додецилсульфата натрия $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, $H_2C{=}CNCl$ и $(H_3C)_2{-}N{-}COH$.

2.3. Определите структуру соединения состава $C_4H_8O_2$ по его спектру ПМР (см. рис. 7). Оцените время релаксации для протонов этого соединения. Объясните различие в ширине линий в области 2–3 м.д. и ~ 3.4 м.д. Расстояние между компонентами линий в мультиплетах составляет 5 Гц.

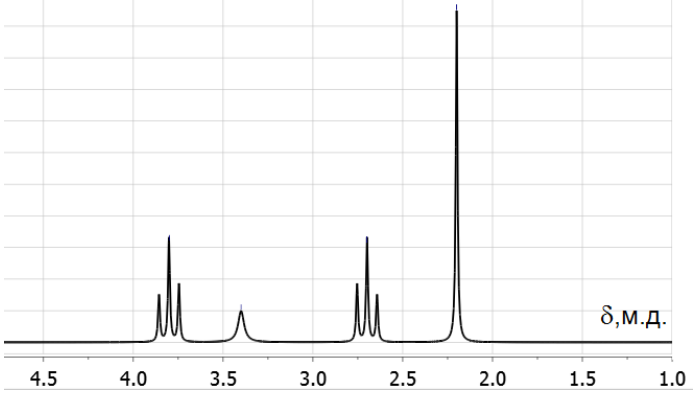


Рис. 7

2.4. Оцените рабочую частоту (и напряженность постоянного магнитного поля) прибора, необходимую для получения ПМР-спектра, приведенного в предыдущей задаче (с таким же разрешением). Каков масштаб допустимой неоднородности постоянного магнитного поля (в Тл)? Как изменится вид спектра, если использовать магнитное поле B_0, в 5 раз большее?

2.5. Определите структуру соединения $C_8H_{10}O$ по его спектру ПМР (рис. 8, числа рядом с линиями обозначают интегральную интенсивность). Шкала соответствует сдвигу резонансной частоты в герцах относительно ТМС. Рабочая частота прибора 60 МГц.

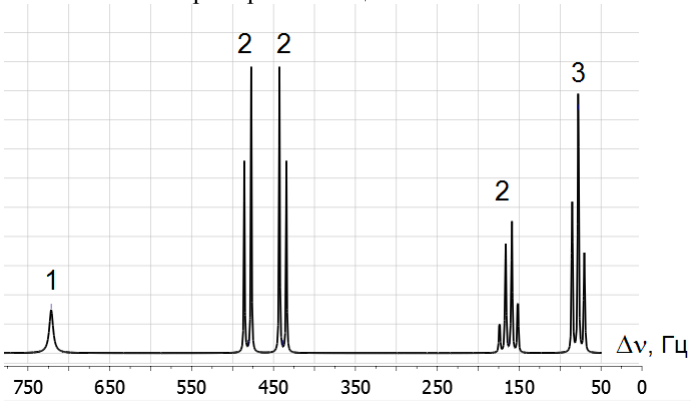


Рис. 8

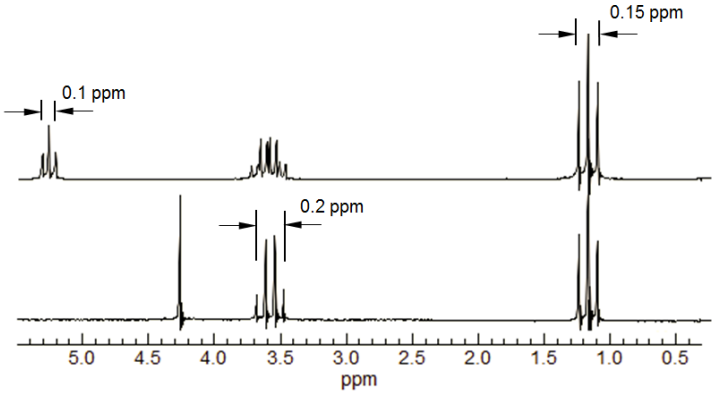


Рис. 9

2.6. На рис. 9 представлены ПМР спектры чистого этанола H_3C –CH_2 – OH и его раствора в CCl_4 (в м.д. относительно ТМС). Рабочая частота прибора 60 МГц. Считая, что ширина линии ОН в спектре этанола в CCl_4 составила 0.5 Гц, оцените скорость протонного обмена в этих условиях.

2.7. Как выглядит мультиплетная структура сигналов растворителя – дейтерированного диметилсульфоксида (ДМСО) – в ЯМР-спектрах на изотопах ^{1}H и ^{13}C? Доля изотопов дейтерия в ДМСО 99.8 % (от общего числа атомов водорода), содержание остальных изотопов естественное. Для справки: $\gamma/2\pi$ = 42.58 МГц/Тл для ^{1}H, 6.54 МГц/Тл для ^{2}H и 10.7 МГц/Тл для ^{13}C. Структурная формула недейтерированной молекулы: H_3C – SO – CH_3.

2.8. Оцените, во сколько раз отличается мощность поглощения энергии в условиях ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{1}H и ^{13}C в ТМС при одной и той же величине напряженности постоянного магнитного поля и природном изотопном составе?

2.9. Изобразите схематично ЭПР-спектры радикалов C*H_2D и C*HD_2. Рассчитайте отношение констант СТВ a(H)/a(D).

2.10. На рис. 10 приведены спектры ЭПР растворов радикала $[(H_3C)_3\ C]_2$ N*O в этаноле при комнатной температуре при изменении концентрации раствора. Оцените частоту соударения радикалов в растворе с концентрацией а) 0.01 и б) 0.1 М.

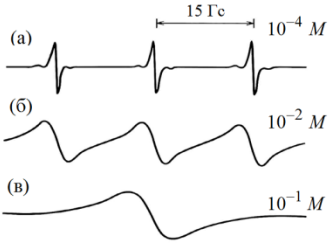


Рис. 10

2.11. Используя приведенный на рис. 11 спектр ЭПР, определите, вблизи каких ядер представленного анион-радикала вероятность пребывания неспаренного электрона наибольшая?

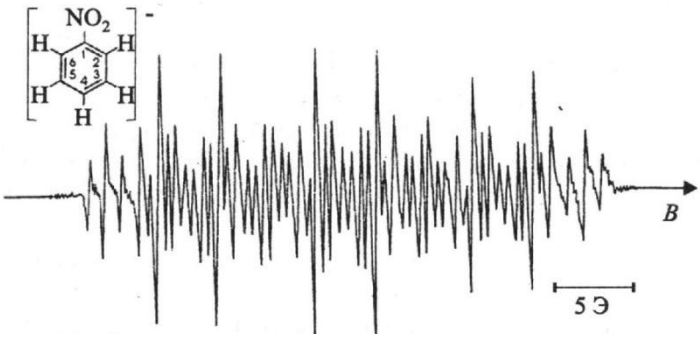


Рис. 11

2.12. В методе фурье-спектроскопии ЯМР-спектр получают как преобразование Фурье от сигнала спада свободной индукции после действия 90° импульса. Оцените минимальную длительность 90° импульса, необходимого для возбуждения спектральных линий во всем диапазоне химических сдвигов для ядра ^{31}P: ~ 700 м.д. Постоянное магнитное поле спектрометра B_0 = 10 Тл. Для ^{31}P величина $\gamma/2\pi$ = 17.2 МГц/Тл.

2.13. Для системы двух спинов ядер ^{1}H и ^{15}N, связанных спин-спиновым взаимодействием J_{NH} ~ 90 Гц, в тепловом равновесии разности заселенностей водородных и азотных переходов составляют 2 ΔH и 2 ΔN (см. рис. 12). Вид ЯМР спектров, полученных преобразованием Фурье сигналов, зарегистрированных после действия 90° импульса, представлен на рис.12 справа. а) Оцените, чему равно отношение ΔN/ΔH.

б) Во сколько раз изменятся разности заселенностей уровней и интенсивности линий в ЯМР спектре ^{15}N, если перед регистрацией включается 180°

импульс, инвертирующий заселенность уровней для перехода H_1? Т.е. схема эксперимента: (вывод на равновесие) – 180^0_{H1} – 90^0_N – регистрация.

в) Какова должна быть длительность 180° импульса, чтобы добиться воздействия лишь на один переход H_1, не затронув H_2?

Считать, что образец обогащен изотопом ^{15}N, а $\gamma_{H1}/2\pi = 42.6$ МГц/Тл, $\gamma_{N15}/2\pi = -4.32$ МГц/Тл.

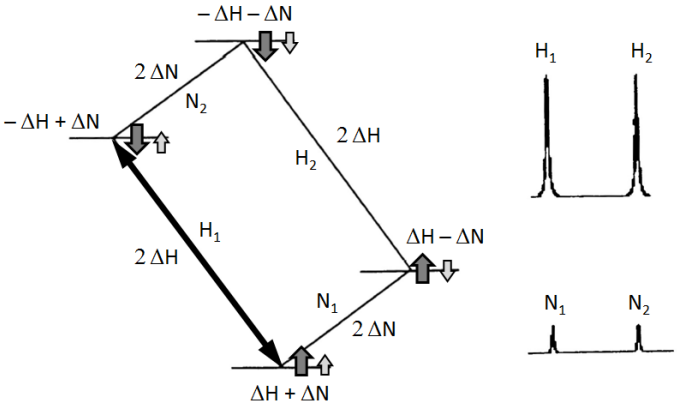
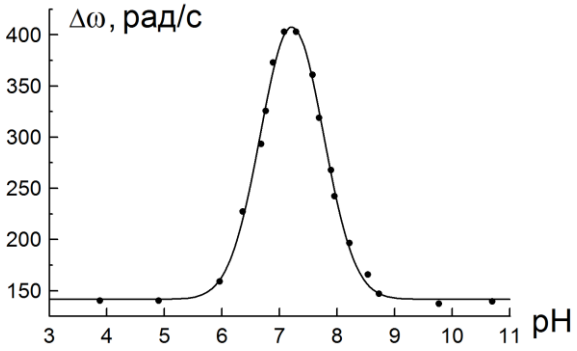


Рис. 12

2.14. Оцените, во сколько раз отличается ширина линий магнитного резонанса в следующих случаях: а) ПМР во льду; б) ПМР в воде.

2.15. На рисунке представлена зависимость ширины линии ЯМР для ядер ^{17}O в воде в зависимости от pH при $24^\circ C$. Кислотность среды регулировалась добавками NaOH или HCl. J_{OH} = 90 Гц, но в указанных условиях структура линии не проявляется. Качественно объясните наблюдаемую зависимость и оцените время жизни протона в молекуле воды.



Литература

Основная

1. Франкевич Е.Л. Физические методы исследования: учеб. пособие. М.: МФТИ, 1978 (Ч. 1); 1980 (Ч. 2); 1986 (Ч. 3).
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
3. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
4. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 2002.
5. Клаассен К.Б. Основы измерений. Электронные методы и приборы в измерительной технике. М.: Постмаркет, 2000.
7. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013.
9. Устынюк Ю.А. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Ч. 1 (вводный курс). М.: Техносфера, 2016.
10. Пергамент М.И. Методы исследований в экспериментальной физике. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010.
11. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
12. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. Структура, функция, динамика: уч. пособие. В 2-х томах. Красноярск: Издательство КДУ, 2009.
13. Сыщенко В.В. Медицинская физика для начинающих: ЯМР и МРТ. М., Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2017.

Дополнительная

Общие проблемы процесса измерения

1. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.
2. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. М.: Мир, 1983.

Передача сигналов по электрическим цепям

1. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. М.: Высшая школа, 1996.
2. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. Т. 1. М.: Мир, 1993.
3. Харкевич А.А. Теоретические основы радиосвязи. М.: ГИТТЛ, 1957.

Измерение давления

1. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975.
2. Пипко А.И., Плисковский В.Я. Основы вакуумной техники. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.

Измерение температуры

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.

2. Гордов А.Н., Жагулло О.М, Иванова А.Г. Основы температурных измерений. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы. М.: Наука, 1982.
4. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды / под ред. В. Лохте-Хольгревен. М.: Мир, 1971.
5. Кинджери В. Измерения при высоких температурах. М.: Металлургиздат, 1963.

Измерение и генерация потоков излучения

1. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Курбатов Л.Н. Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра. М.: Изд-во МФТИ, 1999.

Масс-спектрометрия

1. Сысоев Ф.Ф., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977.
2. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
3. Бернард Дж. Современная масс-спектроскопия. М.: ИЛ, 1957.

Хроматография

1. Конюхов В.Ю. Хроматография. СПб.: Лань, 2016.
2. Лейбниц Э., Штруппе Х.Г. Руководство по газовой хроматографии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
3. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977.
4. Жуховицкий О.А. Основы жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1973.

Магнитная радиоспектроскопия

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
2. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье–спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.
3. Keeler J. Understanding NMR spectroscopy. Wiley, 2002.
4. Сыщенко В.В. Медицинская физика для начинающих: ЯМР и МРТ. М., Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2017.
5. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: МБФНП, 2011.
6. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2004.
7. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
8. Маклочан К.А. Магнитный резонанс. М.: Химия, 1976.
9. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.

Оптическая спектроскопия

1. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1988.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
3. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976.
4. Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1969.

5. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
6. Звелто О. Принципы лазеров. 4-е изд. СПб.: Издательство «Лань», 2008.

Перечень учебно-методического обеспечения департамента для самостоятельной работы студентов, обучающихся по дисциплине «ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»

1. Максимычев А.В. Физические методы исследования. 1. Погрешности измерений: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.
2. Максимычев А.В. Физические методы исследования. 2. Сигналы в длинных линиях: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.
3. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 2. Электрические цепи. Измерение импульсных сигналов: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2004.
4. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 3. Методы измерения давлений: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2005.
5. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Излучатели, использующие потоки ускоренных электронов: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2015.
6. Семёнов Ю. С. Длинные линии: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2015.
7. Данильченко Н.А., Ткаченко С.И. Исследование параметров плазмы с помощью электрического зонда: лабораторная работа: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
8. Максимычев А.В. Газо-адсорбционная хроматография: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009.
9. Ткаченко С.И., Хоменко А.Ю. Определение удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ и Арановича: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2014.
10. Попов И.А., Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю. Газовый анализ с использованием квадрупольного масс-спектрометра: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
11. Бочаров К.В., Марукович Н.И., Куксин А.Ю. Методы статистического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
12. Хоменко А.Ю. Задачи семестровых контрольных работ по курсу «Физические методы исследований». М.: МФТИ, 2014.
13. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4. Методы измерения температуры: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.

14. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Куксин А.Ю. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2012.
15. Ткаченко С.И. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Молекулярные спектры: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2012, 2016.
16. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Тепловые и газоразрядные источники излучения: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2013.
17. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Квантовые излучатели: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2014.
18. Перепухов А.М., Максимычев А.В., Кишенков О.В., Куксин А.Ю. ЯМР-релаксация: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2015.
19. Максимычев А.В. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2006.
20. Сагуленко П.Н., Нуднова М.М., Анохин Е.М. Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
21. Попов И.А., Зубцов Д.А., Зубцова Ж.И. Изучение электронно-колебательных спектров поглощения двухатомных молекул на примере молекулы I_2: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
22. Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю., Тишкина А.О. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
23. Вервикишко П.С. Измерение высоких температур методом яркостной пирометрии: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2016.
24. Никулин С.В., Стародубцева Н.Л., Попов И.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: МФТИ, 2017.