

Демонстрационный вариант
задания заключительного (очного) этапа
по направлению

«Физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях»

Категория участия: «Бакалавриат»
(для поступающих в магистратуру)

ВАРИАНТ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Справочные величины:

- Заряд электрона $1,602 \times 10^{-19}$ Кл
- Постоянная Планка $6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с
- Скорость света $2,998 \times 10^8$ м/с
- $1 \text{ эВ} = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Дж

ЧАСТЬ I: ТЕСТ

Выбрать правильный ответ; оценка за каждый правильный ответ – 2 балла.

1. Какое излучение следует оптимально выбрать для исследования методом рентгеновской дифракции порошка, подвергнутого механической обработке в стальной мельнице со стальными шарами, в ходе которой произошло сильное загрязнение образца железом:

- 1) CuK α
- 2) FeK α
- 3) **MoK α**

2. В результате охлаждения тетрагональной структуры отношение параметров ячейки c/a возросло, причем параметр c увеличился, а параметр a уменьшился. Как сместятся положения рефлексов (001) и (100) на порошковой дифрактограмме?

- 1) оба рефлекса сместятся в область меньших углов Θ
- 2) оба рефлекса сместятся в область больших углов Θ
- 3) рефлекс (001) сместится в область больших углов Θ , а рефлекс (100) - в область меньших углов Θ
- 4) **рефлекс (001) сместится в область меньших углов Θ , а рефлекс (100) - в область больших углов Θ**

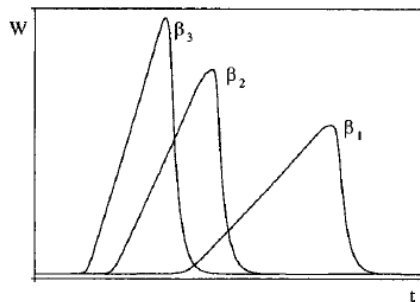
3. Какая разновидность рентгеновской спектроскопии анализирует область энергий от 30-50 эВ до 400-1000 эВ за краем поглощения и позволяет получать важную информацию о координационных числах и межатомных связях в исследуемых соединениях?

- 1) XANES спектроскопия (ближняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения)
- 2) **EXAFS спектроскопия (протяженная тонкая структура спектров рентгеновского поглощения)**
- 3) Оже-спектроскопия

4. Энергия Оже-электрона:

- 1) не зависит от энергии возбуждающего излучения, а определяется структурой энергетических уровней атома, испускающего этот электрон.
 - 2) зависит от энергии возбуждающего излучения, не зависит от структуры энергетических уровней атома, испускающего этот электрон.
 - 3) зависит как от энергии возбуждающего излучения, так и от структуры энергетических уровней атома, испускающего этот электрон.
5. На рисунке приведены графики изменения во времени теплового потока W , измеренного при исследовании плавления металла на сканирующем калориметре для трех скоростей нагревания ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$). Как соотносятся скорости нагревания?

- 1) $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$
- 2) $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$
- 3) $\beta_1 < \beta_2 > \beta_3$



ЧАСТЬ 2: ЗАДАЧИ

Задача 1

Кристалл белка размером $(200 \times 200 \times 200)$ мкм³ облучается потоком фотонов (10^{13} фотонов / секунду) с длиной волны одного фотона 1 Å. Поток падает на кристалл так, что проходит слой толщиной 200 мкм.

Длина затухания (attenuation length) излучения равна 5 000 мкм, то есть интенсивность потока данного излучения падает в e раз при прохождении через слой такого кристалла толщиной в 5 000 мкм. Плотность кристалла $\rho = 1.35$ г/см³, его удельная теплоемкость - 500 Дж / (К × кг). Оцените скорость нагревания кристалла из-за поглощения излучения, пренебрегая отводом тепла за счет теплопроводности.

Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение:

Нагревание кристалла при прохождении через него излучения происходит из-за того, что фотоны поглощаются и их энергия переходит в тепло. При этом, в зависимости от коэффициента поглощения, поглощается и, соответственно, превращает свою энергию в тепло, лишь часть фотонов. В данном примере оценка того, какая часть фотонов поглощается, может быть получена просто из отношения линейного размера кристалла (200 мкм) к длине затухания (attenuation length) $200 / 5000 = 0,04$. Более точный расчет дает значение $[1 - \exp(-200/5000)] = 0,03921$.

Энергия одного фотона может быть рассчитана исходя из известной длины волны.

Удобно воспользоваться соотношением:

$$E [\text{эВ}] = 1239,84 / \lambda [\text{нм}] \text{ или } E [\text{эВ}] = 12398,4 / \lambda [\text{Å}],$$

$$\text{При этом } 1 \text{ эВ} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Эти соотношения получаются исходя из того, что

$E = hc/\lambda$, где h – постоянная Планка, c – скорость света

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$$

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м/сек}^{-1}$$

$$hc = 1.99 \times 10^{-25} \text{ Дж/м}$$

Таким образом, энергия одного фотона с длиной волны 1 Å равна 12398,4 эВ, или $12398,4 \times 1,60218 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 1,986 \times 10^{-15} \text{ Дж}$.

Таким образом, поток 10^{13} фотонов / секунду с энергией одного фотона $1,986 \times 10^{-15} \text{ Дж}$ означает подвод $1,986 \times 10^{-2} \text{ Дж/сек}$. Из этих подведенных фотонов поглощаются только 0,04 (или 0,03921, см. выше), что дает в итоге $7,94 \times 10^{-4} \text{ Дж / сек}$ (оценка) или $7,79 \times 10^{-4} \text{ Дж / сек}$ (более точный расчет).

Превращение подведенной энергии фотона в тепло определяется удельной теплоемкостью материала и массой поглощающего образца.

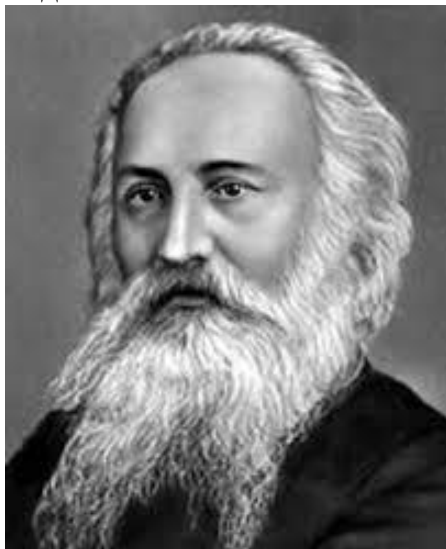
Масса кристалла объемом $200 \times 200 \times 200 \text{ мкм}$, то есть $(2 \times 10^2 \times 10^{-4})^3 \text{ см}^3 = 8 \times 10^{-6} \text{ см}^3$, при плотности $1,35 \text{ г/см}^3$, равна $1,35 \times 8 \times 10^{-6} \text{ г} = 10,8 \times 10^{-9} \text{ кг} = 1,08 \times 10^{-8} \text{ кг}$.

При теплоемкости $500 \text{ Дж / (К} \times \text{Кг)}$ поток энергии $7,94 \times 10^{-4} \text{ Дж / сек}$ будет нагревать кристалл массой $1,08 \times 10^{-8} \text{ кг}$ со скоростью $7,94 \times 10^{-4} / (5 \times 1,08 \times 10^{-6}) \text{ К / сек}$, то есть 147 К / сек .

Если взять значение потока $7,79 \times 10^{-4} \text{ Дж / сек}$, получим 144 К / сек . Расхождение между оценкой и расчетом составляет 2%. Оба решения можно считать верными.

Можно видеть, что кристалл будет нагреваться очень сильно и быстро. Это может вызвать его разрушение. Поэтому кристаллы в ходе экспериментов с использованием такого излучения необходимо специально охлаждать, либо проводить эксперимент за доли секунды, значительно быстрее, чем он нагреется и разрушится. На практике реализуются обе эти схемы.

Задача 2



К числу наиболее впечатляющих результатов практического применения теории групп относится вывод всех возможных пространственных групп симметрии (ПГС) трехмерных периодических структур (федоровских групп симметрии, названных так по имени русского кристаллографа Евграфа Семеновича Федорова, портрет которого приведен на фотографии). Оказывается, что любая кристаллическая структура может быть описана одной из 230 пространственных групп симметрии. Дифракционная картина, полученная от кристаллика вещества, отражает

внутреннюю симметрию структуры и позволяет – иногда однозначно, иногда нет – определить пространственную группу симметрии.

На дифрактограмме кристалла, относящегося к ромбической сингонии, отсутствуют рефлексы:

$$\begin{array}{ll} hkl & h+k=2n+1 \\ h0l & l=2n+1 \\ 0kl & l=2n+1 \end{array}$$

Определите возможную(ые) ПГС.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов

Решение

- 1) Среди рефлексов с индексами общего типа hkl присутствуют только рефлексы с четными значениями $h+k$. Погасания рефлексов, соответствующих условию $h+k=2n+1$, свидетельствует о наличии центрированной ячейки С.
- 2) Погасания в группе рефлексов зонального типа $h0l$, соответствующих условию $l=2n+1$, свидетельствует о наличии плоскости скользящего отражения “с”, перпендикулярной оси у.
- 3) Погасания в группе рефлексов зонального типа $0kl$, соответствующих условию $l=2n+1$, свидетельствует о наличии плоскости скользящего отражения “с”, перпендикулярной оси х.
- 4) Таким образом, символ группы можно записать как $Ccc2$. Ось второго порядка, параллельная оси z, появляется как результат умножения плоскости “с”, перпендикулярной оси х на плоскость “с”, перпендикулярную оси у.

Задача 3.

Рентгеновская дифракция является одним из наиболее распространенных и точных методов определения параметров элементарной ячейки кристаллических структур. В качестве примера, рассчитайте значение параметров элементарной ячейки оксида церия (IV).

Оксид CeO_2 имеет кубическую структуру (пространственная группа $Fm-3m$). На порошковой рентгенограмме, снятой с использованием $CuK\alpha$ -излучения (длина волны 1,5418 Å) в интервале углов 2θ от 25 до 70°, наблюдаются рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,1240, 2,7060, 1,9132, 1,6316, 1,5621, 1,3528 Å, с интенсивностями 100, 27, 46, 34, 6 и 6 %, соответственно. Определите значение параметра решетки оксида церия по этим данным. При расчете используйте значение одного из межплоскостных расстояний (выбранного Вами), не прибегая к процедуре усреднения. Укажите, при использовании какого межплоскостного расстояния полученное значение будет наиболее точным, и обоснуйте свой ответ.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов.

Подсказка: не все приведенные в задаче данные необходимы для её решения.

Решение.

- 1) Наличие гранецентрированной элементарной ячейки F приводит к погасаниям рефлексов общего типа hkl , отвечающих условиям $h+k$, $k+l$, $h+l = 2n+1$. Следовательно, индентификация присутствующих рефлексов может быть проведена следующим образом:

3,1240 111

2,7060 200
 1,9132 220
 1,6316 311
 1,5621 222
 1,3528 400

2) Любое из этих межплоскостных расстояний может быть использовано для расчета параметра решетки, учитывая, что для кубической сингонии связь межплоскостных расстояний с параметрами решетки определяется квадратичной формулой вида:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Однако полезно вспомнить, что точность определения межплоскостных расстояний повышается с увеличением угла отражения. Поэтому нужно взять значение межплоскостного расстояния для рефлекса 400 и с учетом приведенной выше формулы рассчитать параметр решетки:

$$a = 1,3528 \text{ \AA} \times 4 = 5,4112 \text{ \AA}.$$

Задача 4.

Для исследования микроструктуры поликристаллических образцов были привлечены три метода – просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция и измерение величины удельной поверхности по адсорбции азота. Были получены средние размеры частиц $D_{э.м.}$ – путем построения гистограмм распределения частиц по размерам; средние размеры частиц $D_{адс}$ – путем пересчета величины удельной поверхности в приближении сферической формы частиц; средние размеры областей когерентного рассеяния $D_{хгау}$ – путем измерения полуширины (ширины на половине высоты) дифракционных пиков и расчета по формуле Селякова-Шеррера. Дайте качественное описание микро (нано) структуры образцов для трех следующих случаев:

- $D_{э.м.} \gg D_{адс} \sim D_{хгау}$;
- $D_{э.м.} \sim D_{адс} \gg D_{хгау}$;
- $D_{э.м.} \sim D_{адс} \sim D_{хгау}$.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов

Решение.

Условие 1.

Ответ – крупные высокопористые агрегаты первичных частиц.

Пояснение. Размеры частиц, определяемые из рентгеновской дифракции и адсорбционным методом близки – это означает, что каждая частица является монокристаллической (представляет собой одну область когерентного рассеяния), и при этом её поверхность практически полностью доступна для адсорбции. Однако большие размеры «частиц», наблюдаемых в электронном микроскопе, означают, что первичные частицы все-таки соединены в агрегаты, достаточно крупные, чтобы их невозможно было просветить электронным пучком, но имеющими пористость, обеспечивающую адсорбцию газа на поверхности первичных частиц.

Условие 2

Ответ – крупные непористые частицы, имеющие микроблочное строение.

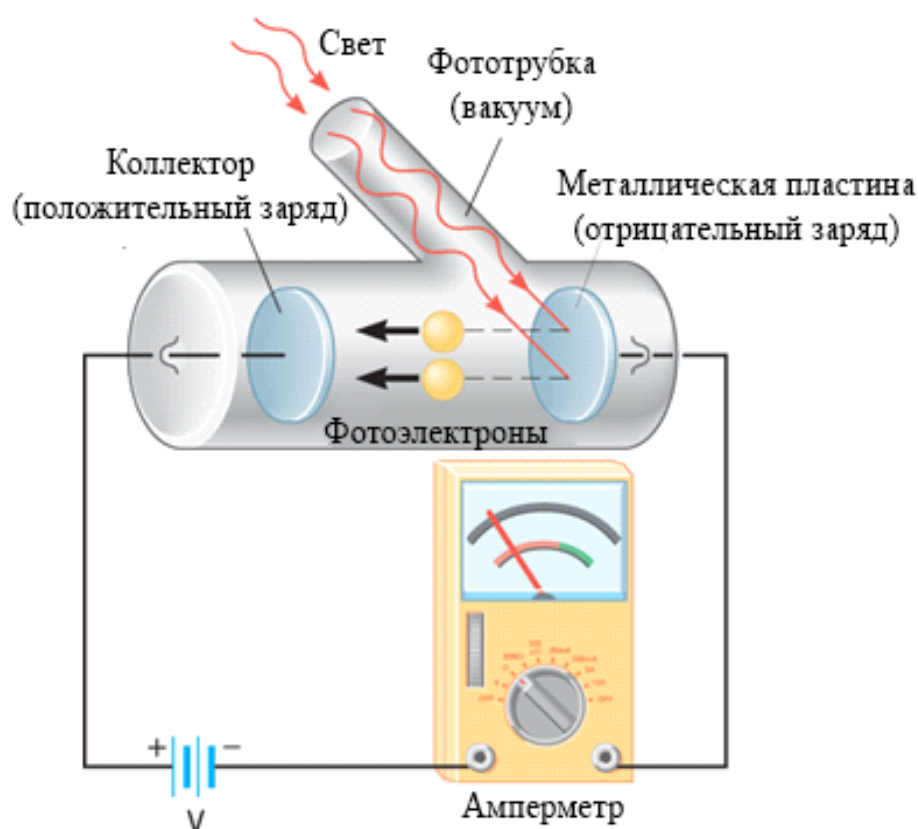
Пояснение. Частицы не обладают развитыми доступными для адсорбции порами, поэтому размер, оцениваемый по адсорбции, близок к размеру, определяемому методом электронной микроскопии. При этом частицы не являются монокристаллическими, а состоят из разориентированных относительно друг друга кристаллических блоков, размер которых (размер ОКР) и определяется из рентгеновской дифракции.

Условие 3

Ответ – нанокристаллические порошки, механическая смесь наночастиц, являющихся по своей атомной структуре монокристаллическими.

Задача 5

Для изучения явления фотоэффекта катод из европия (работа выхода $E_{\text{в}}$ 2,5 эВ) поочерёдно облучают лазерами одинаковой мощности 1 мВт с длиной волны 308, 488 и 532 нм (см. рис). Определите величину тока насыщения в каждом случае при квантовом выходе 0,1%.



Оценка за правильный ответ: 15 баллов.

Решение.

Энергия одного фотона: $E = h\nu = hc / \lambda$

При $\lambda = 308$ нм: $E = 6,45 \cdot 10^{-19}$ Дж

При $\lambda = 488$ нм: $E = 4,07 \cdot 10^{-19}$ Дж

При $\lambda = 532$ нм: $E = 3,73 \cdot 10^{-19}$ Дж

Работа выхода электрона (в Дж): $2,5 \text{ эВ} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 4,01 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Таким образом, фотоны лазера с длиной волны 532 нм не будут обладать достаточной энергией для фотоэффекта.

Поток фотонов в секунду от лазера мощностью 0,001 Вт:

при $\lambda = 308$ нм: $0,001 / 6,45 \cdot 10^{-19} = 1,55 \cdot 10^{15}$;

при $\lambda = 488$ нм: $0,001 / 4,07 \cdot 10^{-19} = 2,46 \cdot 10^{15}$.

С учётом квантового выхода 0,1% эти потоки обеспечат выбивание электронов из катода в количестве $1,55 \cdot 10^{12}$ и $2,46 \cdot 10^{12}$ в секунду, соответственно.

Зная заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл), эти величины несложно пересчитать в фототок: для $\lambda = 308$ нм: 0,25 мкА. Для $\lambda = 488$ нм: 0,39 мкА.

Фототок [мкА] связан с потоком электронов [сек⁻¹] как:

$$I[A] = Q[\text{Кл}] / t[\text{сек}] = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 1,55 \cdot 10^{12} = 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ A} = 0,248 \text{ мкА}$$

$$I[A] = Q[\text{Кл}] / t[\text{сек}] = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 2,46 \cdot 10^{12} = 3,94 \cdot 10^{-7} \text{ A} = 0,394 \text{ мкА}$$

Задача 6.

Вы исследуете окисление пластинки железа (α -Fe, M=56) в кислороде при 600°C с помощью порошковой дифрактометрии ($\lambda = 2,29$ Å). Основной продукт реакции – FeO.

1) Определите число и индексы дифракционных максимумов (рефлексов), которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если параметр решетки α -Fe равен $a=2,86$ Å, а оксид железа (FeO) имеет структуру подобную NaCl с $a=4,3$ Å.

2) Оцените толщину слоя FeO, при которой интенсивность первого рефлекса исходного железа уменьшится в 10 раз из-за нарастания на поверхности железа слоя оксида железа, если массовые коэффициенты поглощения для Fe и O соответственно равны 108 и 36,6 см²/г. Плотность FeO равна 5,7 г/см³. Съёмка проводится в геометрии Брэгга-Брентано.

Оценка за правильный ответ: 25 баллов.

Решение.

1) Для того чтобы рассчитать число возможных рефлексов, необходимо воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга, а также учесть, что не все рефлексы будут наблюдаться из-за систематических погасаний. Поскольку дифрактограмма порошковая, все симметрически эквивалентные рефлексы, а также и те неэквивалентные по симметрии рефлексы, для которых случайно совпадут значения межплоскостных расстояний, наложатся друг на друга и будут наблюдаться как один дифракционный максимум с большей интенсивностью.

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга,

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda$$

Самый большой угол, до которого может в принципе наблюдаться дифракционный максимум, соответствующий минимальному значению межплоскостного расстояния d_{hkl} , соответствует значению $\sin\Theta = 1$, то есть значению $2\Theta = 180$ градусов, и $n=1$.

Таким образом, минимально возможное для наблюдения рефлекса значение соответствующего межплоскостного расстояния d_{hkl} , зависит от выбора длины волны излучения, дифракция которого исследуется:

$$d_{hkl} = \lambda/2$$

Чем меньше длина волны (чем более жесткое используется излучение), тем с большим разрешением удастся исследовать кристаллическую структуру.

В данной задаче использовано очень мягкое излучение, поэтому максимально возможное для наблюдения межплоскостное расстояние достаточно велико:

$$d_{hkl}(\min) = \lambda/2 = 2,29 / 2 = 1,145 \text{ \AA}$$

Это справедливо для любой структуры.

Число дифракционных максимумов, соответствующих межплоскостным расстояниям, которые не меньше данного порогового значения, зависит от структуры – от метрики элементарной ячейки и её симметрии.

Для α -Fe с объемноцентрированной ячейкой для рефлексов типа (hkl) условием наблюдаемости рефлекса является четность суммы $h + k + l$. Других условий систематических погасаний для этой структуры нет. То есть, будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания Θ и убывания d):

(011), (002), (112), (022), (031), (222), (004) и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения d_{hkl} для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки a как:

$$1/(d_{hkl})^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \text{ или } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Значения $(h^2 + k^2 + l^2)$ для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 16.

Для параметра $a = 2,86 \text{ \AA}$, минимально возможное значение (не меньше, чем $1,145 \text{ \AA}$), составляет $1,167 \text{ \AA}$, что соответствует третьему дифракционному максимуму (112). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – три.

Для оксида железа (FeO) со структурой, подобной NaCl, то есть гранецентрированной, условия наблюдаемости рефлексов (hkl) – четность парных сумм: $h + k$, $h + l$, $k + l$. Поэтому будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания Θ и убывания d):

111, 200, 220, 311, 222, 400 и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения d_{hkl} для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки a как:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ или } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Значения $(h^2 + k^2 + l^2)$ для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

3, 4, 8, 11, 12, 16.

Для параметра $a = 4,3 \text{ \AA}$, минимально возможное значение (не меньше, чем $1,145 \text{ \AA}$), составляет $1,296 \text{ \AA}$, что соответствует дифракционному максимуму (311). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – четыре.

2) Во второй части задачи необходимо использовать то, что интенсивность рефлексов железа будет ослабевать из-за того, что по мере нарастания слоя продукта, оксида железа, падает интенсивность рентгеновского излучения, I , проходящего через этот слой. Интенсивность излучения, проходящего через вещество, падает экспоненциально:

$$I / I_0 = \exp (-\mu(\text{масс}) l / \rho), \text{ где}$$

l – длина пути, проходимого излучением [см], ρ [г/см³] – плотность вещества, $\mu(\text{масс})$ – массовый коэффициент поглощения [см²/г].

Для FeO массовый коэффициент поглощения складывается из массовых коэффициентов поглощения Fe (108 см²/г) и O (36,6 см²/г) и равен 144,6 см²/г.

Излучение падает в 10 раз при прохождении пути l , то есть:

$$0,1 = \exp (-144,6 l / 5,7)$$

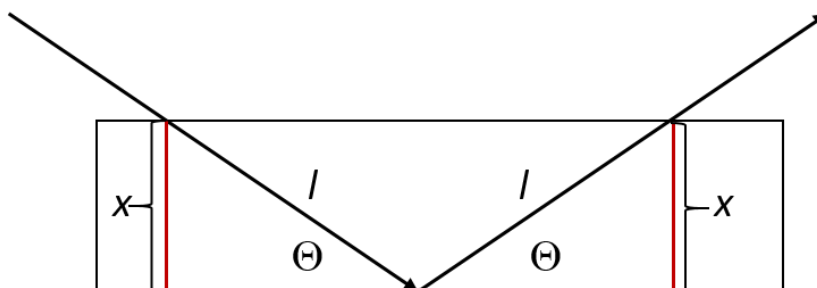
$$\ln(0,1) = -144,6 l / 5,7$$

$$l = (2,3026 \times 5,7) / 144,6 = 0,09008 \text{ см}$$

Но это расстояние не совпадает с толщиной слоя, оно гораздо больше его. В условии задачи указана геометрия съемки по Брэггу-Брентано, что означает съемку на отражение.

Излучение проходит через слой продукта дважды, сначала на пути от источника до образца железа, а потом при отражении на детектор после дифракции.

Речь в задаче идет не просто об ослаблении излучения, но об уменьшении интенсивности рефлекса. Это означает, что излучение падает на образец под углом и отражается от него тоже под углом:



Величина угла может быть рассчитана из уравнения Вульфа-Брэгга, поскольку в условии задачи речь идет о конкретном – первом – рефлексе на дифрактограмме. Для FeO первым является рефлекс (111).

Тогда можно рассчитать угол Θ , поскольку

$$2d \sin \Theta = \lambda, \text{ а } d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\sin \Theta = \frac{\lambda \sqrt{3}}{2a} = 2,86 \times 1,732 / (2 \times 4,3) = 0,576$$

Толщина слоя x связана с пройденным путем l как $x = (l/2 \times \sin \Theta)$ (см. Рисунок).

Отсюда $x = (0,09008 / 2) \times 0,576 \text{ см} = 0,026 \text{ см} = 260 \text{ мкм}$.

ВАРИАНТ 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

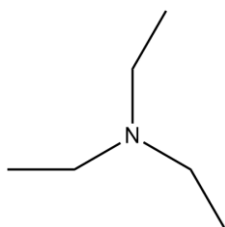
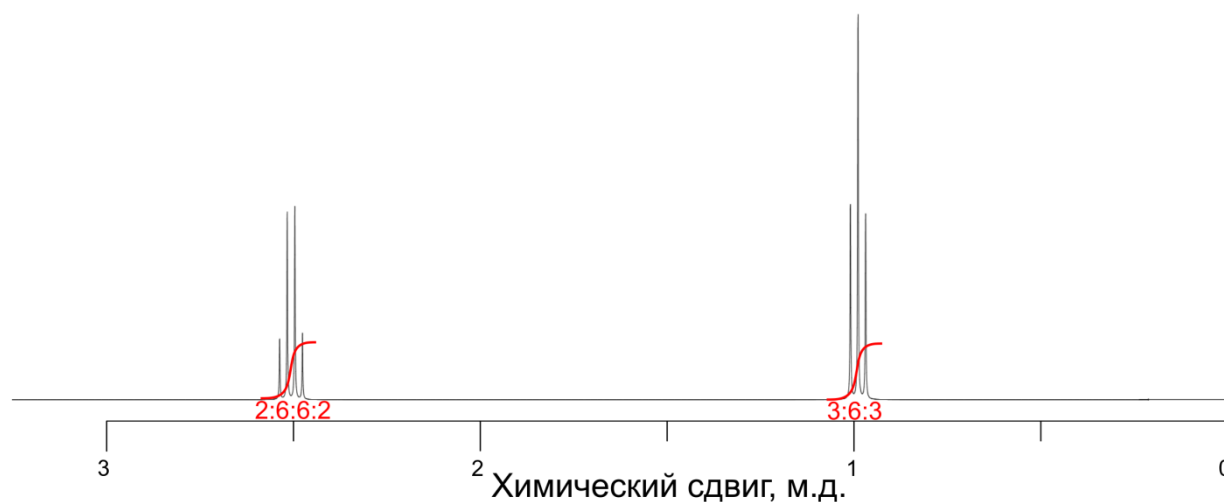
ЧАСТЬ I: ТЕСТ

Выбрать правильный ответ; оценка за каждый правильный ответ – 3 балла.

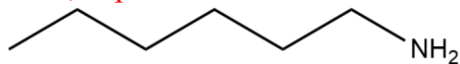
1. Какое из предложенных определений наиболее точно описывает явление флуоресценции?

- 1) явление испускания света молекулой
- 2) **разрешенный по спину излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности**
- 3) Разрешенный по спину излучательный переход между двумя состояниями разной мультиплетности

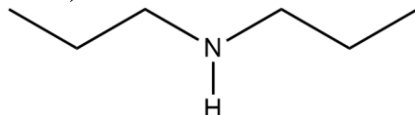
2. Идентифицируйте соединение X с молекулярной формулой $C_6H_{15}N$ по его спектру 1H ЯМР



1) **триэтиламин**



2) гексиламин

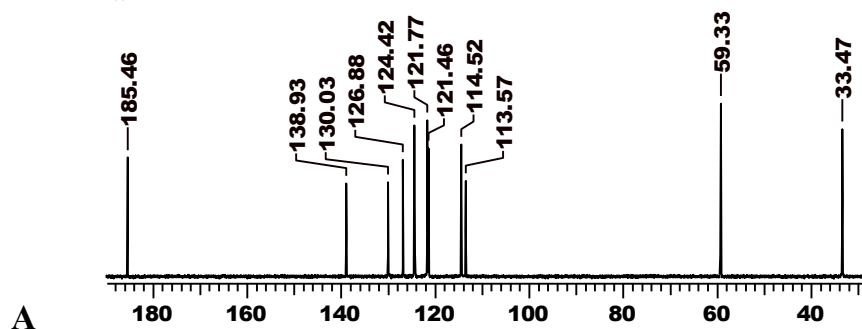
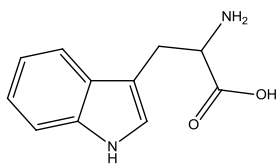


3) дипропиламин

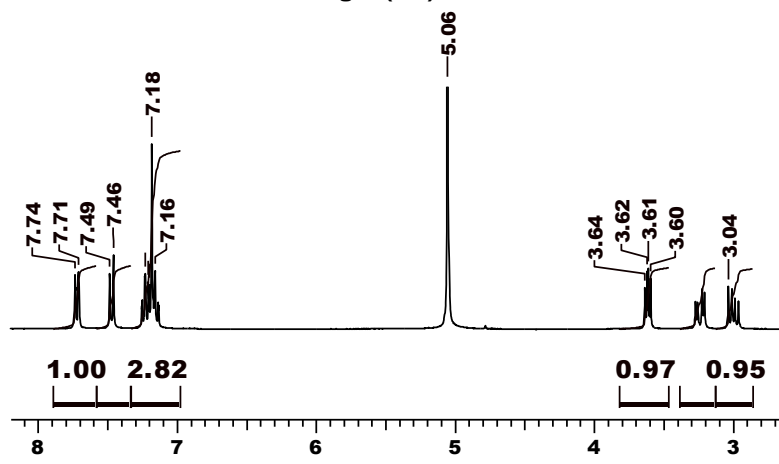
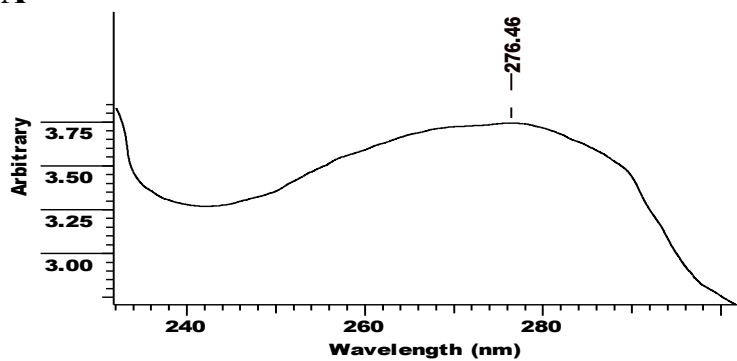
3. Основным механизмом спин-решёточной релаксации протонов в диамагнитной молекуле в жидкости является:

- 1) **диполь-дипольный**
- 2) модуляция анизотропии тензора химического экранирования
- 3) спин-вращательный

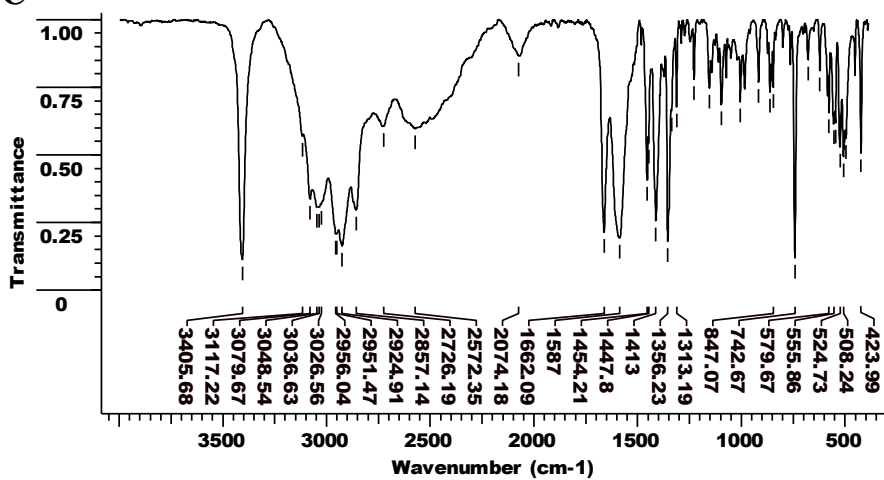
4. Для соединения, указанного на рисунке, приведены спектры ИК, УФ, 1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР. Определите, где какой спектр.



B



D



№	^1H -ЯМР	ИК	УФ	^{13}C -ЯМР
A				V
B			V	

C	V			
D		V		

5. В импульсном ЯМР для получения частотного спектра используется:

- 1) Первообразная сигнала свободной индукции
- 2) Преобразование Фурье сигнала свободной индукции
- 3) Преобразование Лапласа сигнала свободной индукции
- 4) Производная сигнала свободной индукции

ЧАСТЬ 2: ЗАДАЧИ

Задача 1. Лизоцим – это белок, получаемый, главным образом, из белка куриного яйца. Он состоит из 129 аминокислотных остатков, часть из которых имеет ненулевое поглощение на длине волны света 280 нм (6 триптофановых, 3 тирозиновых, 7 фенилаланиновых остатков). Посчитайте поглощение на оптическом пути в 1 см водного раствора лизоцима с концентрацией 5 мкМ, если известно, что коэффициенты экстинкции аминокислотных остатков имеют следующие значения (л/моль см):

Триптофан	2870
Тирозин	320
Фенилаланин	140

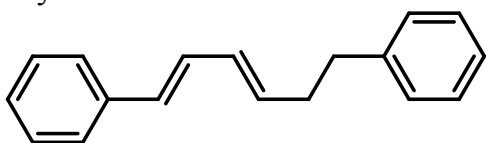
Ответ: $\approx 0,1$

Оценка за правильный ответ: 10 баллов

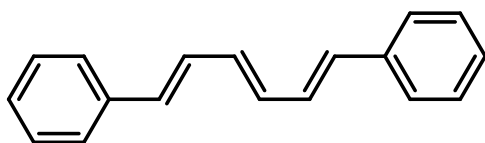
Решение: В спектроскопии УФ и видимого диапазона действует закон Бугера-Ламберта-Бера ($D = \varepsilon \times C \times l$), для которого работает правило аддитивности. Т.е. итоговый спектр будет представлять собой сумму спектров всех компонентов с интенсивностями, пропорциональными их концентрациям и коэффициентам экстинкции.

Таким образом, итоговое поглощение на длине волны 280 нм будет складываться из вклада 6 триптофановых фрагментов ($D_{\text{трипт.}} = 6 \times 2870 \times 5 \cdot 10^{-6} \times 1 = 0,0861$), 3 тирозиновых ($D_{\text{тирозин.}} = 3 \times 320 \times 5 \cdot 10^{-6} \times 1 = 0,0048$) и 7 фенилаланиновых остатков ($D_{\text{фен.ал.}} = 7 \times 140 \times 5 \cdot 10^{-6} \times 1 = 0,0049$). Итого: $D = (6 \times 2870 + 3 \times 320 + 7 \times 140) \times 5 \cdot 10^{-6} \times 1 = 0,0958$.

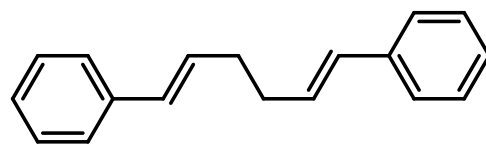
Задача 2. Расположите в порядке увеличения максимальной длины волны поглощения в спектре УФ соединения А-Д. Какой тип перехода при этом реализуется? Ответ поясните.



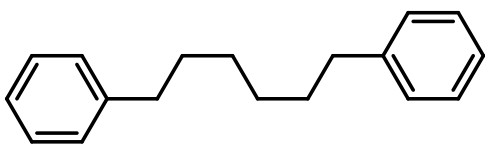
A



C



B



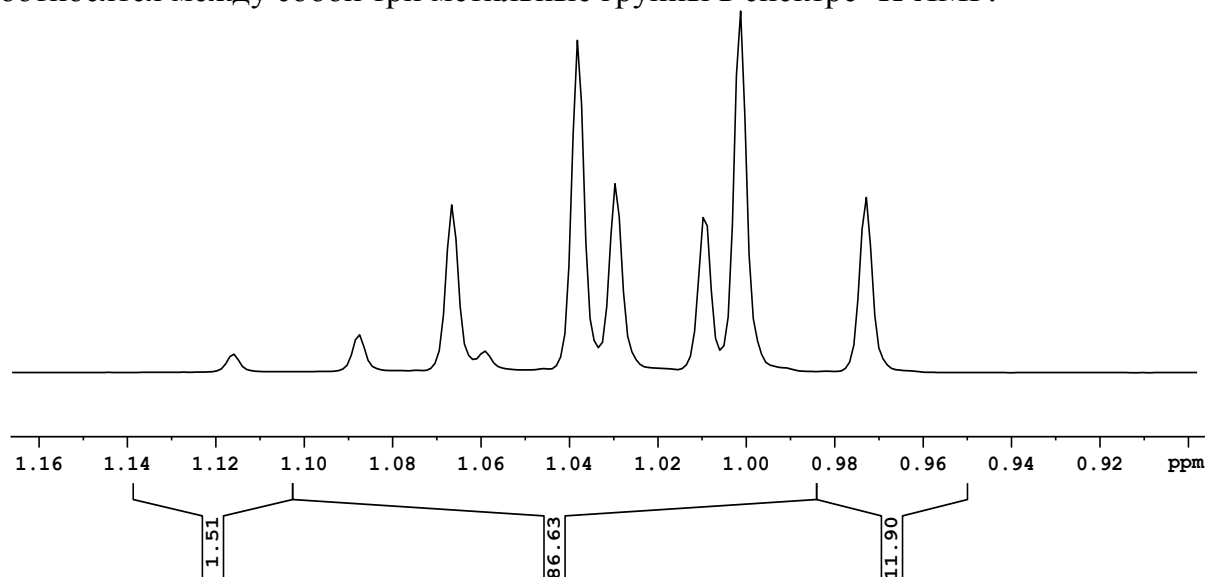
D

Ответ: D, B, A, C.

Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение: В данных соединениях возможны только два типа переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ имеют меньшую энергию и, соответственно, большую длину волны. Таким образом, переход с максимальной длиной волны будет соответствовать $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. Длина волны $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода зависит от длины сопряженной цепи. Увеличения сопряженной цепи приводит к росту длины волны (батохромному сдвигу). Таким образом наименьшей длиной волны обладает соединение B, у которого только три связи находятся в сопряжении, а наибольшей – соединение C, у которого все атомы углерода вовлечены в единую π -систему. В соединении A наблюдаются две независимых π -системы, состоящих из трех и пяти двойных связей, а в соединении B - две независимых эквивалентных π -системы из четырех двойных связей. Таким образом, итоговый ответ: D, B, A, C.

Задача 3. Пользуясь соотношением линий в мультиплете, определить, как соотносятся между собой три метильные группы в спектре ^1H -ЯМР.



Оценка за правильный ответ: 15 баллов

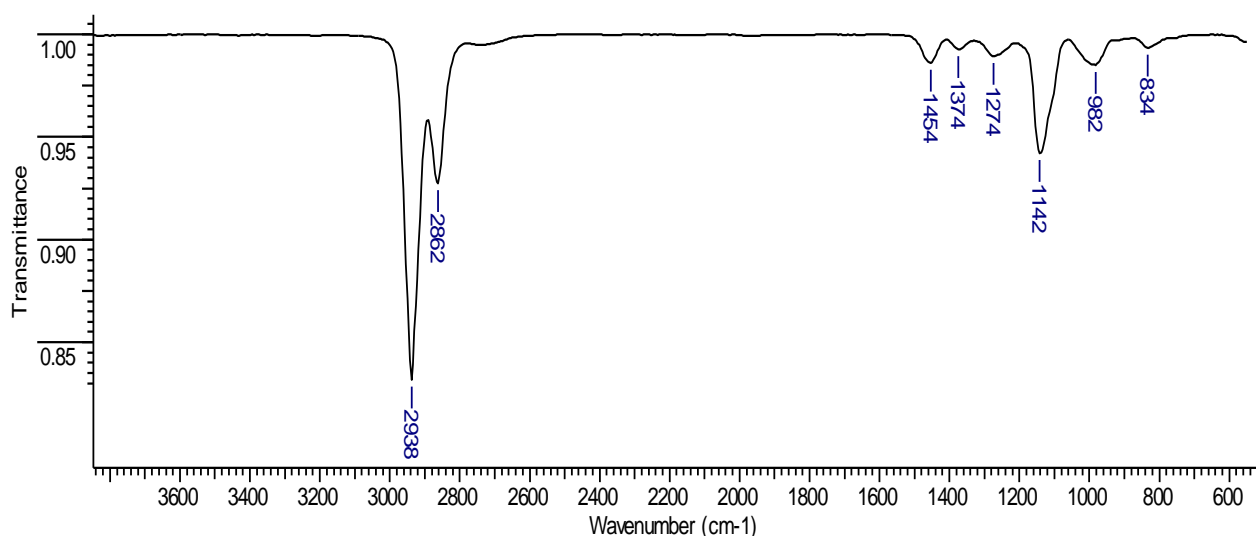
Решение: Анализ сигнала на спектре показывает, что в его составе мы наблюдаем в общей сложности 9 линий различной интенсивности. При внимательном рассмотрении можно увидеть, что это три триплета: два из них примерно равной интенсивности (0,97; 1,00 и 1,03 м.д., 1,01; 1,04 и 1,07 м.д.) и один – значительно слабее (1,06; 1,09 и 1,12 м.д.). Дополнительным подтверждением данной гипотезы может служить то, что метильная группа не может давать квартет (в соединении $\text{CH}_3\text{-CH}_3$) будет наблюдаться один синглетный сигнал, а для появления квартета требуется наличие рядом трех эквивалентных ядер ^1H . Таким образом, возможна только разбивка девяти линий именно на три триплета. Линии в триплете протонного спектра соотносятся, как 1:2:1, т.е. крайние линии мультиплетов «вешают» 25% от площади всего сигнала. На основании этого мы можем высчитать площадь двух крайних триплетов: площадь крайнего левого сигнала равна $1,51 \times 4 = 6,04$, площадь крайнего правого: $11,90 \times 4 = 47,60$. Таким образом на центральный сигнал приходится: $(1,51 + 86,63 + 11,90) - (6,04 + 47,60) = 100,04 - 53,64 = 46,4$. Учитывая то, что площадь сигнала в спектре ^1H -ЯМР пропорциональна количеству ядер, то можем рассчитать доли форм:

$$\omega(\text{левый}) = 6,04 / 100,04 \times 100\% = 6,04\%$$

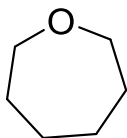
$$\omega(\text{центральный}) = 46,4 / 100,04 \times 100\% = 46,38\%$$

$$\omega(\text{правый}) = 47,60 / 100,04 \times 100\% = 47,58\%$$

Задача 4. Определите структуру соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Сделайте отнесение основным сигналам.



Оценка за правильный ответ: 10 баллов



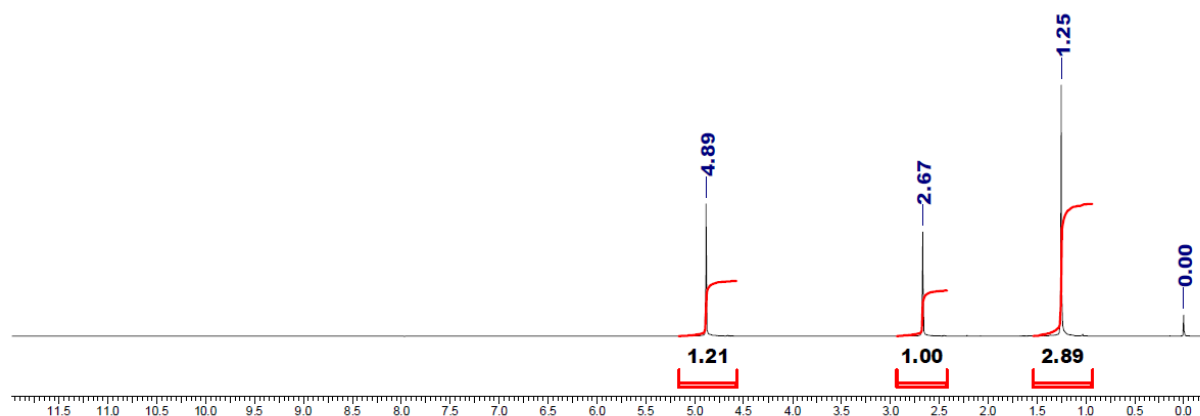
Ответ:

Решение: Из брутто-формулы $C_6H_{12}O$ находим, что степень ненасыщенности данного соединения (количество двойных связей и циклов) равно единице: $R = 6(\text{число атомов углерода}) - 12(\text{число атомов водорода})/2 + 1 = 1$. Входящий в состав кислород может входить как гидроксигруппа (в этом случае отсутствует сигнал в области $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$), как карбонильная группа (отсутствует интенсивная полоса поглощения в районе 1700 см^{-1}), либо как эфирная $C-O-C$ (этому колебанию может соответствовать пик при 1142 см^{-1}). Отсутствие валентных колебаний $C-H$ в области $3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$ позволяет предположить отсутствие двойных связей. Единственным вариантом реализации ненасыщенности в этом случае является образование цикла. Но при этом следует помнить, что малые циклы C_3 , C_4 дают валентные колебания CH в области $3000 - 3050 \text{ см}^{-1}$, которых не наблюдается в спектре. Кроме этого, малое количество полос позволяет предположить простую симметричную структуру. В результате приходим к ответу: оксепан..

Задача 5

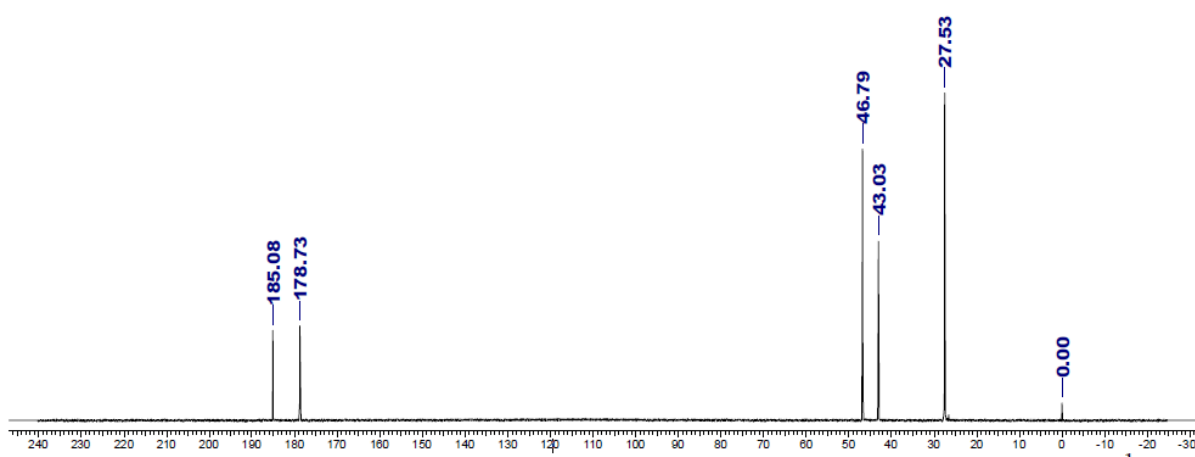
На полке с реактивами стояла старая банка с каким-то белым порошком. На потертой этикетке значилась загадочная надпись «...ая кислота». На основании спектров ЯМР определите, что это за кислота.

Спектр 1H ЯМР:



Химический сдвиг, м.д.

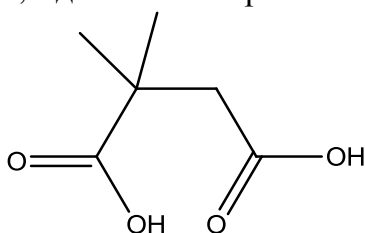
Спектр ^{13}C ЯМР:



Химический сдвиг, м.д.

Ответ:

2,2-диметилянтарная



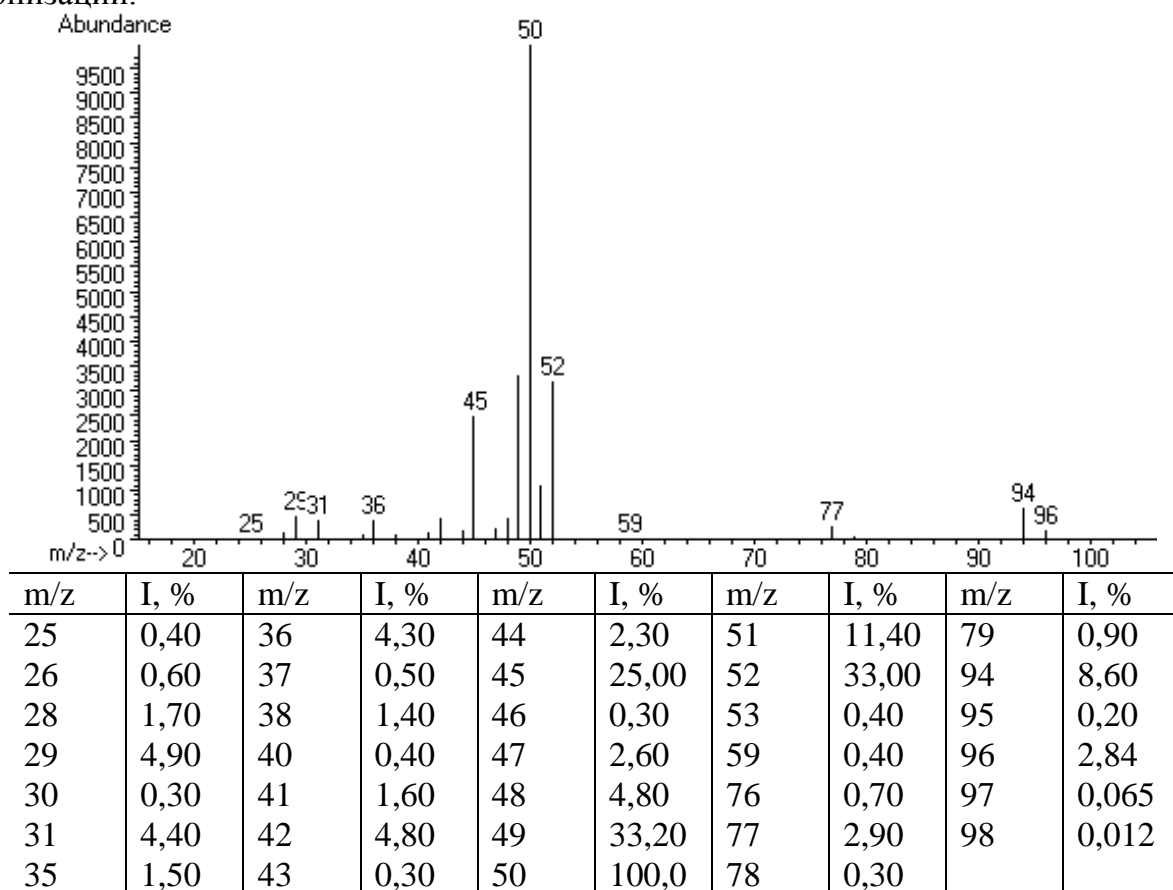
Оценка за правильный ответ: **15 баллов**

Решение:

В представленной задаче у нас два спектра: спектр на ядре ^1H и спектр на ядре ^{13}C . Из протонного спектра видно, что это алифатическая кислота, содержащая CH_3 -группу (1,25 м.д.). Отсутствие расщепления на сигналах говорит о том, что взаимодействия между протонами в этой кислоте нет, т.е. все протон-содержащие группы расположены далеко (минимум через атом) друг от друга. Сигнал в области 2,67 может принадлежать группе CH_2 или CH . Область в районе 5 м.д. характерна для протонов при sp^2 -гибризованном атоме углерода, либо для «подвижных» протонов OH -групп. Анализ углеродного спектра показывает, что у нас присутствуют две неэквивалентные карбоксильные группы (область 180 м.д.), а

также еще три типа атомов углерода в алифатической области. Увеличивая вдвое значения интегралов в протонном спектре, мы получаем, что у нас присутствуют две неэквивалентные карбоксильные группы (в протонном спектре они дают один сигнал, т.к. протоны находятся в обмене между собой и протонами воды), одна CH_2 -группа и две эквивалентные метильные группы. Суммируя это с данными углеродного спектра, получаем: $2 \times -\text{COOH}$, $2 \times -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}-$. Собирая все воедино, получаем, что кислота на полке – 2,2-диметилянтарная.

Задача 6. Определите строение соединения по масс-спектру электронной ионизации.



Ответ: Хлоруксусная кислота $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$.

Оценка за правильный ответ: 20 баллов

Решение:

В первую очередь требуется определить формулу и элементный состав исследуемого соединения. В качестве молекулярного иона предположительно можно взять ион с массой 94. В этом случае мы наблюдаем еще присутствие ионов $(\text{M}+1)^+$, $(\text{M}+2)^+$ и $(\text{M}+3)^+$ с интенсивностями 2,32, 33,02 и 0,76 % от интенсивности сигнала M^+ . Значительный сигнал от $(\text{M}+2)^+$ позволяет предположить наличие атома хлора в составе молекулы, а интенсивность сигнала $(\text{M}+1)^+$ всего в 2,32% позволяет ожидать лишь два атома углерода (содержание изотопа ^{13}C составляет всего 1,1%). Вклад в ион $(\text{M}+2)^+$ от атома хлора должен составлять 32,5% (исходя из природного содержания изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl), однако мы имеем 33%. Из этого можно предположить наличие еще двух атомов кислорода в составе молекул, каждый из которых дает вклад 0,2% в $(\text{M}+2)^+$. Таким образом мы приходим к

формуле C_2O_2Cl , масса которой составляет 91 а.е.м. Из этого можно предположить, что состав соединения будет соответствовать полной брутто-формуле $C_2H_3O_2Cl$. Анализ самого масс-спектра показывает потерю массы 44, после чего остается фрагмент, все еще содержащий хлор (массы 50 и 52 в соотношении 100 : 33). Такая потеря типична для карбоновых кислот, теряющих CO_2 . В результате остается фрагмент с формулой CH_3Cl , и на основании этого мы можем сказать, что искомое соединение – хлоруксусная кислота.

ВАРИАНТ 3. ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

ЧАСТЬ I: ТЕСТ

Выбрать правильный ответ; оценка за каждый правильный ответ – 3 балла.

1. Накопительное кольцо синхротрона предназначено для...

- 1) генерации интенсивного электромагнитного излучения
- 2) генерации встречных пучков ускоренных электронов
- 3) генерации потока нейтронов
- 4) генерации альфа-частиц (ядер гелия)

Решение

Накопительное кольцо синхротрона предназначено для генерации интенсивных квазипараллельных пучков излучения в диапазоне от инфракрасного (с энергией фотона в доли эВ) до жесткого рентгеновского излучения (сотни кэВ). Хотя для генерации этого излучения используются ускоренные электроны, движущиеся с релятивистскими скоростями по криволинейному контуру, а) эти пучки не встречные, б) сами электроны не используются в экспериментах.

Очевидно, два последних ответа также неверны.

2. Длина волны мягкого рентгеновского излучения составляет 10 нм. Какой энергии фотона это соответствует?

- 1) 124 эВ
- 2) 135.4 эВ
- 3) 144.9 эВ
- 4) 177.5 эВ

Решение

$E = hc/\lambda = 6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^8 / 10^{-8} = 1.99 \times 10^{-17}$ джоулей $= 1.99 \times 10^{-17} \times 6.242 \times 10^{18} = 124$ эВ.

3. Скорость электронов, движущихся по накопительному кольцу синхротрона, очень близка к скорости света. В какой диапазон энергий попадают их энергии?

- 1) кэВ
- 2) МэВ
- 3) ГэВ
- 4) эВ

Решение

Электроны с энергией порядка 1 кэВ движутся со скоростью примерно 1.87×10^7 м/сек, что составляет около 6% от скорости света. Электроны в диапазоне МэВ движутся со скоростями, составляющими около 90 % от скорости света. Только электроны с энергиями в диапазоне ГэВ приближаются по значению к скорости света (но никогда не достигают её).

4. Синхротронное излучение возникает

- 1) в результате движения электронов по криволинейной траектории со скоростью, приближающейся к скорости света
- 2) в результате движения электронов с постоянной скоростью, приближающейся к скорости света
- 3) в результате движения электронов со скоростью света

- 4) в результате прохождения электронов через среду с высокой диэлектрической проницаемостью

Решение

Синхротронное излучение возникает при движении электронов со скоростями, близкими к скорости света, по криволинейной траектории, в результате которого они приобретают ускорение. Однако ни одна частица, имеющая массу, не может достичь скорости света, поэтому, хотя для многих оценок скорости электронов в накопительном кольце приближенно приравнивают к скорости света, точно достичь этого значения скорости электрон не может. К тому же, для генерации синхротронного излучения важно наличие у движущейся заряженной частицы – электрона – ускорения. Синхротронное излучение может генерироваться в вакууме.

5. Какой из перечисленных ниже методов не может быть реализован с использованием синхротронного излучения?

- 1) рентгеновская дифракция
- 2) рентгеновская микроскопия
- 3) ЯМР
- 4) флуоресцентная спектроскопия
- 5) ИК-спектроскопия

Решение

Из перечисленных методов только ЯМР не может быть реализован с использованием синхротронного излучения

ЧАСТЬ 2: ЗАДАЧИ

Задача 1

Рассчитайте радиус R орбиты электронов в поворотном магните накопительного кольца, создающего магнитное поле 1,4 Тл, если энергия электронов составляет 2,4 ГэВ. Заряд электрона – $1,60 \times 10^{-19}$ Кл.

Подсказка 1: Энергия релятивистской частицы связана с её массой покоя m и скоростью v соотношением $E = mc^2 \sqrt{1 - v^2/c^2}$, где c — скорость света (3×10^8 м/с). Энергия покоя электрона ($m_e c^2$) — 0,51 МэВ.

Подсказка 2: Масса релятивистской частицы μ связана с её массой покоя m и скоростью v соотношением $\mu = m / \sqrt{1 - v^2/c^2}$.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов.

Решение:

Запишем II закон Ньютона для релятивистской массы μ :

$$F_L = \mu_e a_{\text{ц}} = \mu_e \frac{v_e^2}{R}$$

где F_L — сила Лоренца, а $a_{\text{ц}}$ — центростремительное ускорение. Вспоминая, что $F_L = q \cdot [v \times B]$, получаем:

$$q_e B = \mu_e \frac{v_e}{R} \Rightarrow R = \frac{\mu_e v_e}{q_e B} = \frac{m_e v_e}{q_e B \sqrt{1 - v_e^2/c^2}}$$

Выразим теперь из уравнения, приведённого в подсказке, скорость электрона в накопительном кольце:

$$v_e = c \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2}$$

Выполняя простые, но утомительные подстановки, в итоге получаем:

$$R = \frac{E}{q_e B c} \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2} \approx \frac{E}{q_e B c}$$

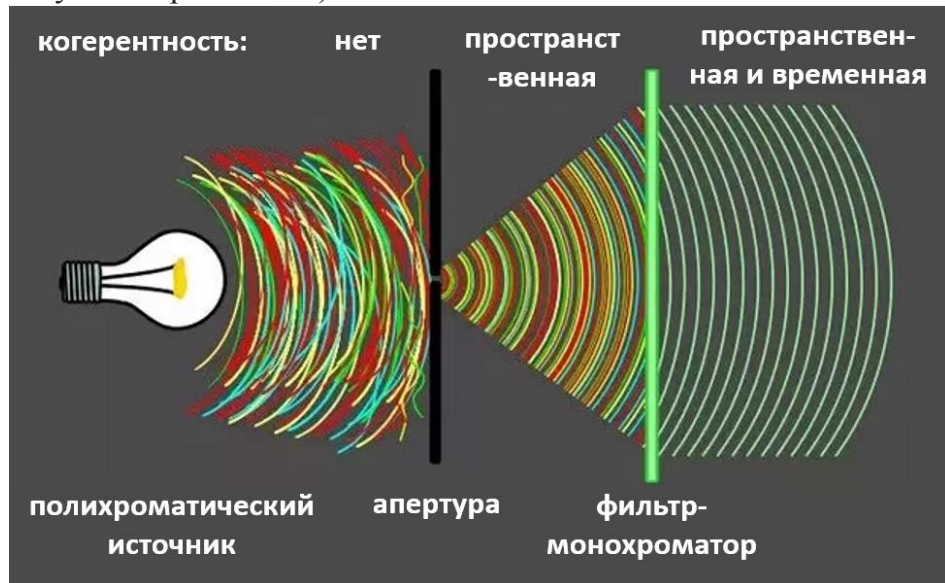
Выполняя вычисления по данной формуле, нужно не забыть перевести энергию в числителе из ГэВ в Дж. С другой стороны, учитывая, что численно 1 эВ = q_e Дж (где q_e — заряд электрона в Кл), формулу часто упрощают следующим образом:

$$R = \frac{E[\text{эВ}]}{B c} = \frac{1}{3 \times 10^8} \frac{E[\text{эВ}]}{B} \approx 3,33 \frac{E[\text{ГэВ}]}{B}$$

Подставляя значения из условия, получаем $R = 5,71$ м.

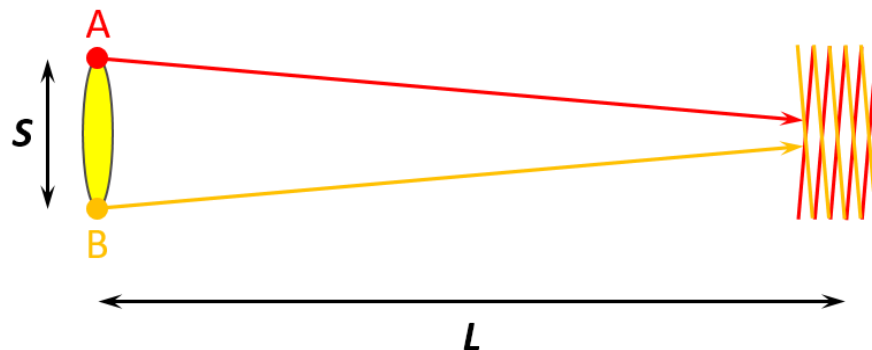
Задача 2

Вступление: Важным свойством электромагнитного излучения является степень его когерентности, т.е. согласованности волновых фронтов. Различаются пространственная когерентность, заключающаяся в сферичности волнового фронта, и временная, заключающаяся в равноудалённости соседних фронтов друг от друга. Максимально когерентным является *монохроматическое* излучение (обеспечивает временную когерентность) *точечного* источника (обеспечивает пространственную когерентность).



При рассеянии когерентного излучения объектом происходит интерференция рассеянных различными частями объекта волн и формирование «спеклов» – интерференционной картины, по которой возможна реконструкция трёхмерной формы рассеивающего объекта (именно «спеклы» дают видимую глазом характерную текстуру рассеянного лазерного излучения).

Задача: Мерой пространственной когерентности пучка излучения является *длина пространственной когерентности* L_C – размер поперечной области на оси пучка, в пределах которой разность фаз волн от различных частей источника излучения не превышает одного периода. Для получения информативной интерференционной картины размер исследуемого объекта не должен превышать длины когерентности.



1). Выведите формулу L_C для источника размером S , расположенного на расстоянии L от образца (длина волны излучения λ , $L \gg S$).

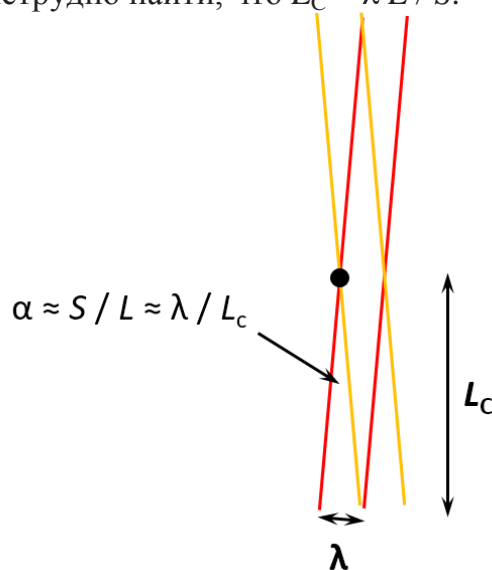
2). Размер источника на станции ID10 Европейского источника синхротронного излучения (ESRF) составляет 1 мм. На каком минимальном

расстоянии от источника должен быть размещён образец, если планируется получить интерференционную картину рассеяния от эритроцита (~ 10 мкм) с использованием излучения 8 кэВ.

Оценка за правильный ответ: 15 баллов.

Решение

1). Наибольшее расхождение по фазе очевидно будут давать волны, распространяющиеся от противоположных краёв источника (точки А и В на рисунке выше). Внимательно рассматривая правую часть рисунка, можно понять, что разность фаз этих волн будет меняться от 0 на оси пучка (чёрная точка на рисунке ниже) до 2π при смещении на расстояние L_c перпендикулярно оси пучка. Учитывая, что $L \gg S$ (и, следовательно, $L_c \gg \lambda$), угол α между нормальными к фронтам волн можно приближённо выразить как $\alpha \approx S / L \approx \lambda / L_c$. Решая это приближённое равенство, нетрудно найти, что $L_c \approx \lambda \cdot L / S$.



2). Вначале необходимо перевести энергию излучения 8 кэВ в длину волны $1,55 \text{ \AA}$, пользуясь либо формулой $\lambda [\text{\AA}] = 12,40 / E [\text{кэВ}]$, либо $E = h\nu$. Далее ход действий очевиден: $L_{\min} = L_c \cdot S / \lambda \approx 65 \text{ м}$.

Задача 3

Межплоскостное расстояние d_{111} Si(111) кристалла-монокроматора равно $3,1356 \text{ \AA}$. Определите длину волны и соответствующую ей энергию первой гармоники монокроматического излучения для Брэгговского угла, равного 5° .

Оценка за правильный ответ: 10 баллов.

Решение:

Для расчета длины волны необходимо воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$. При $n = 1$ длина волны $\lambda = 2 \times 3,1356 \times \sin(5^\circ) = 0,5466 \text{ (\AA)}$. Для расчета энергии излучения необходимо воспользоваться формулой $E = h\nu = hc/\lambda = 4,1357 \times 10^{-15} \text{ (эВ} \cdot \text{с)} \times 3 \times 10^8 \text{ (м/с)} / 0,5466 \times 10^{-10} \text{ (м)} \approx 22,7 \times 10^3 \text{ (эВ)} = 22,7 \text{ (кэВ)}$.

Примечание: энергию синхротронного излучения принято измерять в кэВ, поэтому за расчет энергии в Дж полный балл не ставится.

Задача 4

Изогнутое рентгеновское зеркало расположено на расстоянии 25 м от источника рентгеновского излучения и используется для вертикальной фокусировки излучения с длиной волны 1 \AA на образце, расположенном на расстоянии 40 м от

источника излучения. Рентгеновское излучение падает на зеркало под углом 0.16° . Определить, какой радиус кривизны R_m должно иметь зеркало?

Оценка за правильный ответ: 15 баллов.

Решение:

Упругий изгиб плоского зеркала по большому радиусу превращает его в фокусирующее зеркало, называемое эллиптическим. Радиус изгиба эллиптического зеркала можно рассчитать по формуле:

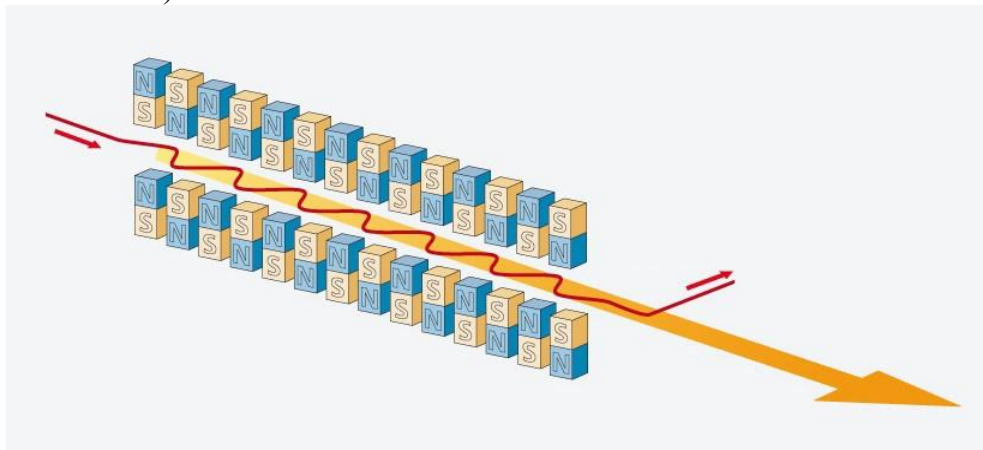
$$R = (2/\sin\theta) \times (F_1 F_2) / (F_1 + F_2),$$

где θ - угол отражения, F_1 - расстояние от зеркала до источника (25 (м)), F_2 - расстояние от зеркала до точки фокусировки ($40 - 25 = 15$ (м)).

Таким образом, $R = (2/\sin(0.16^\circ)) \times (15 \times 25) / (15 + 25) = 6714$ (м).

Задача 5

Одним из устройств, используемых для генерации мощных пучков электромагнитного излучения на кольцевых источниках синхротронного излучения и лазерах на свободных электронах, является *ондулятор*, представляющий собой последовательность пар магнитов, создающих в зазоре периодическое знакопеременное магнитное поле (см. рисунок). Ондулятор встраивается в ускоритель (кольцевой либо линейный) таким образом, что ускоренный пучок релятивистских (т.е. движущихся со скоростью, сравнимой со скоростью света) электронов, пролетая через него, колеблется под воздействием силы Лоренца, порождая электромагнитное излучение соответствующей частоты (*onduler* по-французски — колебаться).



Считая амплитуду отклонения пучка электронов магнитами пренебрежимо малой, оцените основную частоту излучения следующих ондуляторов:

- a)- Ондулятор первой очереди Новосибирского лазера на свободных электронах (период магнитного поля 12 см, энергия электронов 12 МэВ)
- b)- Ондулятор станции ID09 Европейского Центра Синхротронного Излучения (период магнитного поля 17 мм, энергия электронов 6 ГэВ)

К какому диапазону относится излучение этих устройств? Для каких методов исследования вещества оно может использоваться? Какую информацию о строении вещества можно при этом получить?

Подсказка 1: Энергия релятивистской частицы связана с её массой покоя m и скоростью v соотношением

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \text{ где}$$

c — скорость света (3×10^8 м/с).

Энергия покоя электрона ($m_e c^2$) — 0,51 МэВ.

Подсказка 2: Покоящимся или движущимся источником электромагнитных волн является колеблющийся в ондуляторе электрон? Что из этого следует?

Оценка за правильный ответ: **25 баллов.**

Решение

Частоту колебания электрона в ондуляторе ν_0 нетрудно найти по формуле $\nu_0 = 1 / T_0$, где T_0 — время, которое затрачивает электрон на прохождение одного магнитного периода. Это время, в свою очередь, рассчитывается по формуле $T_0 = \lambda_m / v_e$, где λ_m — длина магнитного периода, а v_e — скорость электрона. Зависимость скорости электрона от его энергии E выражается из формулы, приведённой в подсказке 1:

$$v_e = c \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2}$$

Комбинируя приведённые уравнения, получаем:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda_m} \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2}$$

Используя приближённое равенство $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$, справедливое для $x \ll 1$, формулу можно (но необязательно) упростить до вида

$$\nu_0 \approx \frac{c}{\lambda_m} \left(1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2 / 2 \right)$$

Подставляя значения, приведённые в условии, находим:

- Частота колебания электрона в ондуляторе первой очереди Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ) $\nu_0 \approx 2,50 \cdot 10^9$ Гц. (в случае, если не найдена основная частота излучения, 10% максимальной оценки за задачу)
- Частота колебания электрона в ондуляторе станции ID09 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) $\nu_0 \approx 1,76 \cdot 10^{10}$ Гц. (в случае, если не найдена основная частота излучения, 10% максимальной оценки за задачу)

Однако, как ненавязчиво намекает подсказка 2, колеблющийся в ондуляторе электрон является движущимся источником электромагнитных волн, вследствие чего частота испускаемого им электромагнитного излучения *возрастает* благодаря эффекту Доплера:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v_e}{c}}$$

Учитывая, что согласно уравнению из подсказки 1

$$\frac{v_e}{c} = \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2} \approx 1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2 / 2$$

получаем итоговую формулу:

$$\nu \approx \frac{\nu_0}{\left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2 / 2} = \frac{c}{\lambda_m \left(\frac{1}{\left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2 / 2} - 1 \right)} \approx \frac{2c}{\lambda_m \left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2}$$

Подставляя в неё значения E и λ_m из условия, получаем:

- Основная частота излучения ондулятора первой очереди НЛСЭ $\nu \approx 2,77 \cdot 10^{12}$ Гц = 2,77 ТГц. (40% максимальной оценки за задачу)

Излучение терагерцового диапазона часто характеризуют длиной волны, выраженной в микронах. Используя формулу $\lambda = c / \nu$, нетрудно найти длину волны λ такого излучения, составляющую 108 микрометров. Посетив сайт НЛСЭ (<http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/NovoFEL3/>), можно убедиться, что ондулятор первой очереди действительно предназначен для генерации излучения с длиной волны от 110 до 240 мкм.

- Основная частота излучения ондулятора станции ID09 ESRF $\nu \approx 4,88 \cdot 10^{18}$ Гц. (40% максимальной оценки за задачу)

Излучение с такой частотой относится к жёсткой части рентгеновского диапазона и как правило характеризуется длиной волны, выраженной в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м), либо энергией фотонов, выраженной в килоэлектронвольтах (кэВ). Используя формулу $\lambda = c / \nu$, нетрудно найти длину волны λ такого излучения, составляющую $0,61 \cdot 10^{-10}$ м или 0,61 Å. Пересчитать длину волны в энергию фотонов можно по формуле $E [\text{кэВ}] \approx 12,40 / \lambda [\text{Å}]$, получив значение 20 кэВ. Посетив сайт станции ID09 ESRF (<https://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/CBS/ID09.html>), можно убедиться, что описанный в условии ондулятор U17 действительно предназначен для генерации излучения с энергией фотонов от 15 до 20 кэВ.

Терагерцовое излучение соответствует области вращательного спектра молекул и колебаний твердотельной плазмы, а также области водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса в межмолекулярном взаимодействии. (10% максимальной оценки за задачу)

Длина волны рентгеновского излучения соответствует межатомным расстояниям в твёрдых телах и жидкостях, а энергия – энергии внутренних электронных оболочек. Это позволяет успешно использовать рентгеновское излучение для исследования дальнего и ближнего порядка в конденсированных средах, а также для элементного анализа. Проникающая способность рентгеновских лучей применяется для задач двумерной и трёхмерной визуализации строения объектов, непрозрачных для других видов излучения. (10% максимальной оценки за задачу)

Примечание 1

В условии задачи предлагается считать амплитуду отклонения пучка электронов магнитами пренебрежимо малой, т.е. принять траекторию движения электрона за близкую к прямолинейной. Это позволяет использовать для приближённого расчёта времени, которое затрачивает электрон на прохождение одного магнитного периода, формулу $T_0 = \lambda_m / v_e$. При повышении магнитного поля в ондуляторе траектория электронов будет отклоняться от прямолинейной всё сильнее и, следовательно, будет расти время прохождения электроном магнитного периода, т.е. уменьшится частота колебания электрона и испускаемого им

излучения. В реальных расчётах для учёта этого эффекта в выведенное выше уравнение добавляется корректирующий множитель $(1 + K^2/2)$, в который входит *параметр отклонения* (или ондуляторности) K , связанный с магнитным полем B ондулятора простым соотношением $K = 0,934 \cdot \lambda_m [см] \cdot B [Тл]$:

$$\nu \approx \frac{2c}{\lambda_m \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2 \left(1 + \frac{K^2}{2} \right)}$$

Именно за счёт повышения магнитного поля на описанных в задаче ондуляторах можно получать более низкочастотное излучение: с длиной волны до 240 мкм на НЛСЭ и энергией до 15 кэВ в ESRF.

Примечание 2

Нетрудно догадаться, что «синусоидальная» траектория, по которой движутся электроны в ондуляторе, на самом деле состоит из фрагментов окружностей, которым следует электрон под воздействием силы Лоренца, пролетая между каждой парой магнитов. Это означает, что колебание электронов в ондуляторе НЕ является строго гармоническим, в результате чего в спектре испускаемого ими электромагнитного излучения помимо основной гармоники с частотой ν будут появляться и кратные ей менее интенсивные высокочастотные гармоники 2ν , 3ν , 4ν и т.д. Излучение этих гармоник (как правило более интенсивных нечётных) также часто используется для исследований.

Задача 6



Прямоугольный блок состоит из двух слоев: первый слой алюминия толщиной 5 мм и второй слой ванадия толщиной 0,4 мм. На него падает излучение с длиной волны 0,5 Å. Рассчитайте поглощение и укажите, какой из двух слоев вносит больший вклад в поглощение.

Примечание: Примечание к условию. Массовые коэффициенты поглощения для данной длины волны: Al - 1,49 см²/г, Al - 8,5 см²/г, плотности: Al - 2,70 г/см³, V - 6,11 г/см³.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов.

Решение:

Для расчета вклада в поглощение необходимо рассчитать ослабление первичного пучка при прохождении его через слой металла заданной толщины. Расчет производится по формуле: $I = I_0 \exp(-\mu x)$,

где μ - линейный коэффициент поглощения, x - толщина слоя.

Для расчета линейного коэффициента поглощения необходимо воспользоваться формулой $\mu = \mu_m \rho$. Таким образом, формула приводится к виду:

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x).$$

Для слоя алюминия ослабление пучка составит $I/I_0 = \exp(-1,49 \times 2,70 \times 0,5) = 0,134$, для ванадия - $I/I_0 = \exp(-8,5 \times 6,11 \times 0,04) = 0,125$. Таким образом, суммарное поглощение составит $1 - 0,134 \times 0,125 = 0,9833$, слой алюминия вносит несколько

больший вклад в поглощение, несмотря на то, что это более легкий элемент, чем ванадий (зато толщина слоя алюминия намного больше).

Демонстрационный вариант

задания заключительного (очного) этапа
по направлению «**Физико-химические методы в междисциплинарных
исследованиях**»

Категория участия: «Магистратура/специалитет»
(для поступающих в аспирантуру/ординатуру)

**ВАРИАНТ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО
ТЕЛА, В ТОМ ЧИСЛЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ**

Задача 1

Кристалл белка размером $(200 \times 200 \times 200)$ мкм³ облучается потоком фотонов (10^{13} фотонов / секунду) с длиной волны одного фотона 1 Å. Поток падает на кристалл так, что проходит слой толщиной 200 мкм.

Длина затухания (attenuation length) излучения равна 5 000 мкм, то есть интенсивность потока данного излучения падает в e раз при прохождении через слой такого кристалла толщиной в 5 000 мкм. Плотность кристалла $\rho = 1.35$ г/см³, его удельная теплоемкость - 500 Дж / (К × кг). Оцените скорость нагревания кристалла из-за поглощения излучения, пренебрегая отводом тепла за счет теплопроводности.

Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение:

Нагревание кристалла при прохождении через него излучения происходит из-за того, что фотоны поглощаются и их энергия переходит в тепло. При этом, в зависимости от коэффициента поглощения, поглощается и, соответственно, превращает свою энергию в тепло, лишь часть фотонов. В данном примере оценка того, какая часть фотонов поглощается, может быть получена просто из отношения линейного размера кристалла (200 мкм) к длине затухания (attenuation length) $200 / 5000 = 0,04$. Более точный расчет дает значение $[1 - \exp(-200/5000)] = 0,03921$.

Энергия одного фотона может быть рассчитана исходя из известной длины волны. Удобно воспользоваться соотношением:

$$E [\text{эВ}] = 1239,84 / \lambda [\text{нм}] \text{ или } E [\text{эВ}] = 12398,4 / \lambda [\text{Å}],$$

$$\text{При этом } 1 \text{ эВ} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Эти соотношения получаются исходя из того, что

$$E = hc/\lambda, \text{ где } h - \text{постоянная Планка, } c - \text{скорость света}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$$

$$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м/сек}^{-1}$$

$$hc = 1.99 \times 10^{-25} \text{ Дж} \cdot \text{м}$$

Таким образом, энергия одного фотона с длиной волны 1 Å равна 12398,4 эВ, или $12398,4 \times 1,60218 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 1,986 \times 10^{-15} \text{ Дж}$.

Таким образом, поток 10^{13} фотонов / секунду с энергией одного фотона $1,986 \times 10^{-15} \text{ Дж}$ означает подвод $1,986 \times 10^{-2} \text{ Дж/сек}$. Из этих подведенных фотонов

поглощаются только 0,04 (или 0,03921, см. выше), что дает в итоге $7,94 \times 10^{-4}$ Дж / сек (оценка) или $7,79 \times 10^{-4}$ Дж / сек (более точный расчет).

Преобразование подведенной энергии фотона в тепло определяется удельной теплоемкостью материала и массой поглощающего образца.

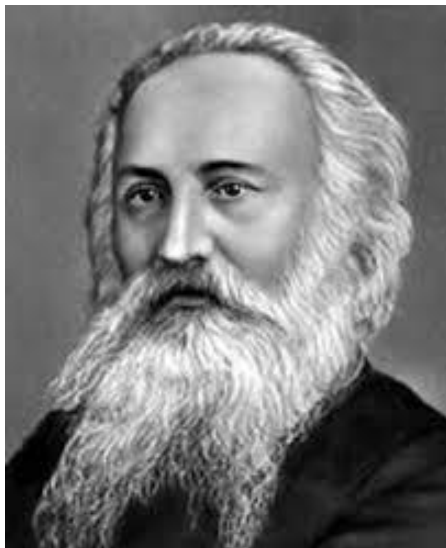
Масса кристалла объемом $200 \times 200 \times 200$ мкм, то есть $(2 \times 10^2 \times 10^{-4})^3 \text{ см}^3 = 8 \times 10^{-6} \text{ см}^3$, при плотности $1,35 \text{ г/см}^3$, равна $1,35 \times 8 \times 10^{-6} \text{ г} = 10,8 \times 10^{-9} \text{ кг} = 1,08 \times 10^{-8} \text{ кг}$.

При теплоемкости $500 \text{ Дж} / (\text{К} \times \text{Кг})$ поток энергии $7,94 \times 10^{-4} \text{ Дж} / \text{сек}$ будет нагревать кристалл массой $1,08 \times 10^{-8} \text{ кг}$ со скоростью $7,94 \times 10^{-4} / (5 \times 1,08 \times 10^{-6}) \text{ К} / \text{сек}$, то есть $147 \text{ К} / \text{сек}$.

Если взять значение потока $7,79 \times 10^{-4} \text{ Дж} / \text{сек}$, получим $144 \text{ К} / \text{сек}$. Расхождение между оценкой и расчетом составляет 2%. Оба решения можно считать верными.

Можно видеть, что кристалл будет нагреваться очень сильно и быстро. Это может вызвать его разрушение. Поэтому кристаллы в ходе экспериментов с использованием такого излучения необходимо специально охлаждать, либо проводить эксперимент за доли секунды, значительно быстрее, чем он нагреется и разрушится. На практике реализуются обе эти схемы.

Задача 2



К числу наиболее впечатляющих результатов практического применения теории групп относится вывод всех возможных пространственных групп симметрии (ПГС) трехмерных периодических структур (федоровских групп симметрии, названных так по имени русского кристаллографа Евграфа Семеновича Федорова, портрет которого приведен на фотографии). Оказывается, что любая кристаллическая структура может быть описана одной из 230 пространственных групп симметрии. Дифракционная картина, полученная от кристаллика вещества, отражает внутреннюю симметрию структуры и позволяет – иногда однозначно, иногда нет – определить пространственную группу симметрии.

На дифрактограмме кристалла, относящегося к ромбической сингонии, отсутствуют рефлексy:

$$\begin{array}{ll} h k l & h+k=2n+1 \\ h 0 l & l=2n+1 \\ 0 k l & l=2n+1 \end{array}$$

Определите возможную(ые) ПГС.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов

Решение

- 1) Среди рефлексов с индексами общего типа hkl присутствуют только рефлексы с четными значениями $h+k$. Погасания рефлексов, соответствующих условию $h+k=2n+1$, свидетельствует о наличии центрированной ячейки С.
- 2) Погасания в группе рефлексов зонального типа $h0l$, соответствующих условию $l=2n+1$, свидетельствует о наличии плоскости скользящего отражения “с”, перпендикулярной оси y .
- 3) Погасания в группе рефлексов зонального типа $0kl$, соответствующих условию $l=2n+1$, свидетельствует о наличии плоскости скользящего отражения “с”, перпендикулярной оси x .
- 4) Таким образом, символ группы можно записать как $C_{ss}2$. Ось второго порядка, параллельная оси z , появляется как результат умножения плоскости “с”, перпендикулярной оси x на плоскость “с”, перпендикулярную оси y

Задача 3.

Для изучения явления фотоэффекта катод из европия (работа выхода $E_{\text{в}} 2,5$ эВ) поочерёдно облучают лазерами одинаковой мощности 1 мВт с длиной волны 308, 488 и 532 нм (см. рис). Определите величину тока насыщения в каждом случае при квантовом выходе 0,1%.



Оценка за правильный ответ: 15 баллов.

Решение.

Энергия одного фотона: $E = h\nu = hc / \lambda$

При $\lambda = 308$ нм: $E = 6,45 \cdot 10^{-19}$ Дж

При $\lambda = 488$ нм: $E = 4,07 \cdot 10^{-19}$ Дж

При $\lambda = 532$ нм: $E = 3,73 \cdot 10^{-19}$ Дж

Работа выхода электрона (в Дж): $2,5 \text{ эВ} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1 \text{ В} = 4,01 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

Таким образом, фотоны лазера с длиной волны 532 нм не будут обладать достаточной энергией для фотоэффекта.

Поток фотонов в секунду от лазера мощностью 0,001 Вт:

при $\lambda = 308 \text{ нм}$: $0,001 / 6,45 \cdot 10^{-19} = 1,55 \cdot 10^{15}$;

при $\lambda = 488 \text{ нм}$: $0,001 / 4,07 \cdot 10^{-19} = 2,46 \cdot 10^{15}$.

С учётом квантового выхода 0,1% эти потоки обеспечат выбивание электронов из катода в количестве $1,55 \cdot 10^{12}$ и $2,46 \cdot 10^{12}$ в секунду, соответственно.

Зная заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$), эти величины несложно пересчитать в фототок: для $\lambda = 308 \text{ нм}$: 0,25 мкА. Для $\lambda = 488 \text{ нм}$: 0,39 мкА.

Фототок [мкА] связан с потоком электронов [сек⁻¹] как:

$$I[\text{A}] = Q[\text{Кл}] / t[\text{сек}] = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 1,55 \cdot 10^{12} = 2,48 \cdot 10^{-7} \text{ A} = 0,248 \text{ мкА}$$

$$I[\text{A}] = Q[\text{Кл}] / t[\text{сек}] = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 2,46 \cdot 10^{12} = 3,94 \cdot 10^{-7} \text{ A} = 0,394 \text{ мкА}$$

Задача 4.

Для исследования микроструктуры поликристаллических образцов были привлечены три метода – просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская порошковая дифракция и измерение величины удельной поверхности по адсорбции азота. Были получены средние размеры частиц $D_{\text{э.м.}}$ – путем построения гистограмм распределения частиц по размерам; средние размеры частиц $D_{\text{адс}}$ – путем пересчета величины удельной поверхности в приближении сферической формы частиц; средние размеры областей когерентного рассеяния $D_{\text{хгау}}$ – путем измерения полуширины (ширины на половине высоты) дифракционных пиков и расчета по формуле Селякова-Шеррера. Дайте качественное описание микро (нано) структуры образцов для трех следующих случаев:

- $D_{\text{э.м.}} \gg D_{\text{адс}} \sim D_{\text{хгау}}$;
- $D_{\text{э.м.}} \sim D_{\text{адс}} \gg D_{\text{хгау}}$;
- $D_{\text{э.м.}} \sim D_{\text{адс}} \sim D_{\text{хгау}}$.

Оценка за правильный ответ: 10 баллов

Решение.

Условие 1.

Ответ – крупные высокопористые агрегаты первичных частиц.

Пояснение. Размеры частиц, определяемые из рентгеновской дифракции и адсорбционным методом близки – это означает, что каждая частица является моноблочной (представляет собой одну область когерентного рассеяния), и при этом её поверхность практически полностью доступна для адсорбции. Однако большие размеры «частиц», наблюдаемых в электронном микроскопе, означают, что первичные частицы все-таки соединены в агрегаты, достаточно крупные, чтобы их невозможно было просветить электронным пучком, но имеющими пористость, обеспечивающую адсорбцию газа на поверхности первичных частиц.

Условие 2

Ответ – крупные непористые частицы, имеющие микроблочное строение.

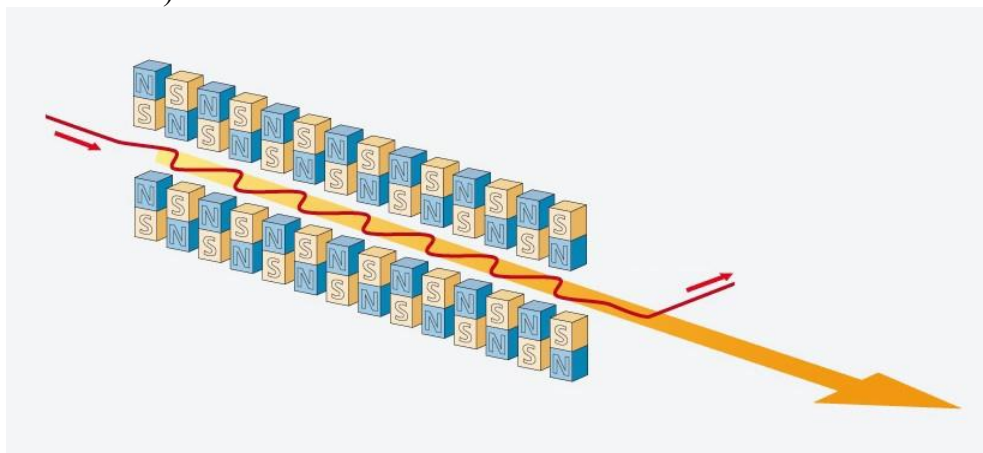
Пояснение. Частицы не обладают развитыми доступными для адсорбции порами, поэтому размер, оцениваемый по адсорбции, близок к размеру, определяемому методом электронной микроскопии. При этом частицы не являются монокристаллическими, а состоят из разориентированных относительно друг друга кристаллических блоков, размер которых (размер ОКР) и определяется из рентгеновской дифракции.

Условие 3

Ответ – нанокристаллические порошки, механическая смесь наночастиц, являющихся по своей атомной структуре монокристаллическими.

Задача 5

Одним из устройств, используемых для генерации мощных пучков электромагнитного излучения на кольцевых источниках синхротронного излучения и лазерах на свободных электронах, является *ондулятор*, представляющий собой последовательность пар магнитов, создающих в зазоре периодическое знакопеременное магнитное поле (см. рисунок). Ондулятор встраивается в ускоритель (кольцевой либо линейный) таким образом, что ускоренный пучок релятивистских (т.е. движущихся со скоростью, сравнимой со скоростью света) электронов, пролетая через него, колеблется под воздействием силы Лоренца, порождая электромагнитное излучение соответствующей частоты (*onduler* по-французски — колебаться).



Считая амплитуду отклонения пучка электронов магнитами пренебрежимо малой, оцените основную частоту излучения следующих ондуляторов:

- a)- Ондулятор первой очереди Новосибирского лазера на свободных электронах (период магнитного поля 12 см, энергия электронов 12 МэВ)
- b)- Ондулятор станции ID09 Европейского Центра Синхротронного Излучения (период магнитного поля 17 мм, энергия электронов 6 ГэВ)

К какому диапазону относится излучение этих устройств? Для каких методов исследования вещества оно может использоваться? Какую информацию о строении вещества можно при этом получить?

Подсказка 1: Энергия релятивистской частицы связана с её массой покоя m и скоростью v соотношением

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \text{ где}$$

c — скорость света ($3 \times 10^8 \text{ м/с}$).

Энергия покоя электрона (mc^2) — $0,51 \text{ МэВ}$.

Подсказка 2: Покоящимся или движущимся источником электромагнитных волн является колеблющийся в ондуляторе электрон? Что из этого следует?

Оценка за правильный ответ: **25 баллов**.

Решение

Частоту колебания электрона в ондуляторе ν_0 нетрудно найти по формуле $\nu_0 = 1 / T_0$, где T_0 — время, которое затрачивает электрон на прохождение одного магнитного периода. Это время, в свою очередь, рассчитывается по формуле $T_0 = \lambda_m / v_e$, где λ_m — длина магнитного периода, а v_e — скорость электрона. Зависимость скорости электрона от его энергии E выражается из формулы, приведённой в подсказке 1:

$$v_e = c \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2}$$

Комбинируя приведённые уравнения, получаем:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda_m} \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2}$$

Используя приближённое равенство $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$, справедливое для $x \ll 1$, формулу можно (но необязательно) упростить до вида

$$\nu_0 \approx \frac{c}{\lambda_m} \left(1 - \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2 / 2 \right)$$

Подставляя значения, приведённые в условии, находим:

- Частота колебания электрона в ондуляторе первой очереди Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ) $\nu_0 \approx 2,50 \cdot 10^9 \text{ Гц}$. (в случае, если не найдена основная частота излучения, 10% максимальной оценки за задачу)
- Частота колебания электрона в ондуляторе станции ID09 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) $\nu_0 \approx 1,76 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$. (в случае, если не найдена основная частота излучения, 10% максимальной оценки за задачу)

Однако, как ненавязчиво намекает подсказка 2, колеблющийся в ондуляторе электрон является *движущимся* источником электромагнитных волн, вследствие чего частота испускаемого им электромагнитного излучения *возрастает* благодаря эффекту Доплера:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v_e}{c}}$$

Учитывая, что согласно уравнению из подсказки 1

$$\frac{v_e}{c} = \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2} \approx 1 - \left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2 / 2$$

получаем итоговую формулу:

$$\nu \approx \frac{\nu_0}{\left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2 / 2} = \frac{c}{\lambda_m} \left(\frac{1}{\left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2 / 2} - 1 \right) \approx \frac{2c}{\lambda_m \left(\frac{m_e c^2}{E}\right)^2}$$

Подставляя в неё значения E и λ_m из условия, получаем:

- Основная частота излучения ондулятора первой очереди НЛСЭ $\nu \approx 2,77 \cdot 10^{12}$ Гц = 2,77 ТГц. (40% максимальной оценки за задачу)

Излучение терагерцового диапазона часто характеризуют длиной волны, выраженной в микронах. Используя формулу $\lambda = c / \nu$, нетрудно найти длину волны λ такого излучения, составляющую 108 микрометров. Посетив сайт НЛСЭ (<http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/NovoFEL3/>), можно убедиться, что ондулятор первой очереди действительно предназначен для генерации излучения с длиной волны от 110 до 240 мкм.

- Основная частота излучения ондулятора станции ID09 ESRF $\nu \approx 4,88 \cdot 10^{18}$ Гц. (40% максимальной оценки за задачу)

Излучение с такой частотой относится к жёсткой части рентгеновского диапазона и как правило характеризуется длиной волны, выраженной в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), либо энергией фотонов, выраженной в килоэлектронвольтах (кэВ). Используя формулу $\lambda = c / \nu$, нетрудно найти длину волны λ такого излучения, составляющую $0,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ или $0,61 \text{ \AA}$. Пересчитать длину волны в энергию фотонов можно по формуле $E [\text{кэВ}] \approx 12,40 / \lambda [\text{\AA}]$, получив значение 20 кэВ. Посетив сайт станции ID09 ESRF (<https://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/CBS/ID09.html>), можно убедиться, что описанный в условии ондулятор U17 действительно предназначен для генерации излучения с энергией фотонов от 15 до 20 кэВ.

Терагерцовое излучение соответствует области вращательного спектра молекул и колебаний твердотельной плазмы, а также области водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса в межмолекулярном взаимодействии. (10% максимальной оценки за задачу)

Длина волны рентгеновского излучения соответствует межатомным расстояниям в твёрдых телах и жидкостях, а энергия — энергии внутренних электронных оболочек. Это позволяет успешно использовать рентгеновское излучение для исследования дальнего и ближнего порядка в конденсированных средах, а также для элементного анализа. Проникающая способность рентгеновских лучей применяется для задач двумерной и трёхмерной визуализации строения объектов, непрозрачных для других видов излучения. (10% максимальной оценки за задачу)

Примечание 1

В условии задачи предлагается считать амплитуду отклонения пучка электронов магнитами пренебрежимо малой, т.е. принять траекторию движения электрона за близкую к прямолинейной. Это позволяет использовать для приближённого расчёта времени, которое затрачивает электрон на прохождение

одного магнитного периода, формулу $T_0 = \lambda_m / v_e$. При повышении магнитного поля в ондуляторе траектория электронов будет отклоняться от прямолинейной всё сильнее и, следовательно, будет расти время прохождения электроном магнитного периода, т.е. уменьшится частота колебания электрона и испускаемого им излучения. В реальных расчётах для учёта этого эффекта в выведенное выше уравнение добавляется корректирующий множитель $(1 + K^2/2)$, в который входит *параметр отклонения* (или ондуляторности) K , связанный с магнитным полем B ондулятора простым соотношением $K = 0,934 \cdot \lambda_m [\text{см}] \cdot B [\text{Тл}]$:

$$\nu \approx \frac{2c}{\lambda_m \left(\frac{m_e c^2}{E} \right)^2 \left(1 + \frac{K^2}{2} \right)}$$

Именно за счёт повышения магнитного поля на описанных в задаче ондуляторах можно получать более низкочастотное излучение: с длиной волны до 240 мкм на НЛСЭ и энергией до 15 кэВ в ESRF.

Примечание 2

Нетрудно догадаться, что «синусоидальная» траектория, по которой движутся электроны в ондуляторе, на самом деле состоит из фрагментов окружностей, которым следует электрон под воздействием силы Лоренца, пролетая между каждой парой магнитов. Это означает, что колебание электронов в ондуляторе НЕ является строго гармоническим, в результате чего в спектре испускаемого ими электромагнитного излучения помимо основной гармоники с частотой ν будут появляться и кратные ей менее интенсивные высокочастотные гармоники 2ν , 3ν , 4ν и т.д. Излучение этих гармоник (как правило более интенсивных нечётных) также часто используется для исследований.

Задача 6.

Вы исследуете окисление пластинки железа (α -Fe, $M=56$) в кислороде при 600°C с помощью порошковой дифрактометрии ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$). Основным продуктом реакции – FeO.

- 1) Определите число и индексы дифракционных максимумов (рефлексов), которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если параметр решетки α -Fe равен $a=2,86 \text{ \AA}$, а оксид железа (FeO) имеет структуру подобную NaCl с $a=4,3 \text{ \AA}$.
- 2) Оцените толщину слоя FeO, при которой интенсивность первого рефлекса исходного железа уменьшится в 10 раз из-за нарастания на поверхности железа слоя оксида железа, если массовые коэффициенты поглощения для Fe и O соответственно равны 108 и $36,6 \text{ см}^2/\text{г}$. Плотность FeO равна $5,7 \text{ г/см}^3$. Съёмка проводится в геометрии Брэгга-Брентано.

Оценка за правильный ответ: 25 баллов.

Решение.

- 1) Для того чтобы рассчитать число возможных рефлексов, необходимо воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга, а также учесть, что не все рефлексы будут наблюдаться из-за систематических погасаний. Поскольку дифрактограмма

порошковая, все симметрически эквивалентные рефлексы, а также и те неэквивалентные по симметрии рефлексы, для которых случайно совпадут значения межплоскостных расстояний, наложатся друг на друга и будут наблюдаться как один дифракционный максимум с большей интенсивностью.

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга,

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda$$

Самый большой угол, до которого может в принципе наблюдаться дифракционный максимум, соответствующий минимальному значению межплоскостного расстояния d_{hkl} , соответствует значению $\sin\Theta = 1$, то есть значению $2\Theta = 180$ градусов, и $n=1$.

Таким образом, минимально возможное для наблюдения рефлекса значение соответствующего межплоскостного расстояния d_{hkl} , зависит от выбора длины волны излучения, дифракция которого исследуется:

$$d_{hkl} = \lambda/2$$

Чем меньше длина волны (чем более жесткое используется излучение), тем с большим разрешением удастся исследовать кристаллическую структуру.

В данной задаче использовано очень мягкое излучение, поэтому максимально возможное для наблюдения межплоскостное расстояние достаточно велико:

$$d_{hkl}(\min) = \lambda/2 = 2,29 / 2 = 1,145 \text{ \AA}$$

Это справедливо для любой структуры.

Число дифракционных максимумов, соответствующих межплоскостным расстояниям, которые не меньше данного порогового значения, зависит от структуры – от метрики элементарной ячейки и её симметрии.

Для α -Fe с объемноцентрированной ячейкой для рефлексов типа (hkl) условием наблюдаемости рефлекса является четность суммы $h + k + l$. Других условий систематических погасаний для этой структуры нет. То есть, будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания Θ и убывания d):

(011), (002), (112), (022), (031), (222), (004) и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения d_{hkl} для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки a как:

$$1/(d_{hkl})^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \text{ или } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Значения $(h^2 + k^2 + l^2)$ для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 16.

Для параметра $a = 2,86 \text{ \AA}$, минимально возможное значение (не меньше, чем $1,145 \text{ \AA}$), составляет $1,167 \text{ \AA}$, что соответствует третьему дифракционному максимуму (112). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – три.

Для оксида железа (FeO) со структурой, подобной NaCl, то есть гранецентрированной, условия наблюдаемости рефлексов (hkl) – четность парных сумм: $h + k$, $h + l$, $k + l$. Поэтому будут наблюдаться только рефлексы (в порядке возрастания Θ и убывания d):

111, 200, 220, 311, 222, 400 и т.д.

Поскольку ячейка кубическая, рефлексы, различающиеся порядком расположения индексов (hkl) и их знаками (например, 011, 101, 100, -101 и т.д.), будут симметрически эквивалентны и на порошковой дифрактограмме дадут один общий дифракционный максимум.

Значения d_{hkl} для этих рефлексов связаны с параметром кубической ячейки a как:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ или } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Значения $(h^2 + k^2 + l^2)$ для перечисленных выше рефлексов составляют, соответственно:

3, 4, 8, 11, 12, 16.

Для параметра $a = 4,3 \text{ \AA}$, минимально возможное значение (не меньше, чем $1,145 \text{ \AA}$), составляет $1,296 \text{ \AA}$, что соответствует дифракционному максимуму (311). То есть, максимальное число наблюдаемых дифракционных максимумов в этом случае – четыре.

2) Во второй части задачи необходимо использовать то, что интенсивность рефлексов железа будет ослабевать из-за того, что по мере нарастания слоя продукта, оксида железа, падает интенсивность рентгеновского излучения, I , проходящего через этот слой. Интенсивность излучения, проходящего через вещество, падает экспоненциально:

$$I / I_0 = \exp (-\mu(\text{масс}) l / \rho), \text{ где}$$

x – длина пути, проходимого излучением [см], ρ [г/см³] – плотность вещества, $\mu(\text{масс})$ – массовый коэффициент поглощения [см²/г].

Для FeO массовый коэффициент поглощения складывается из массовых коэффициентов поглощения Fe (108 см²/г) и O (36,6 см²/г) и равен 144,6 см²/г.

Излучение падает в 10 раз при прохождении пути l , то есть:

$$0,1 = \exp (-144,6 l / 5,7)$$

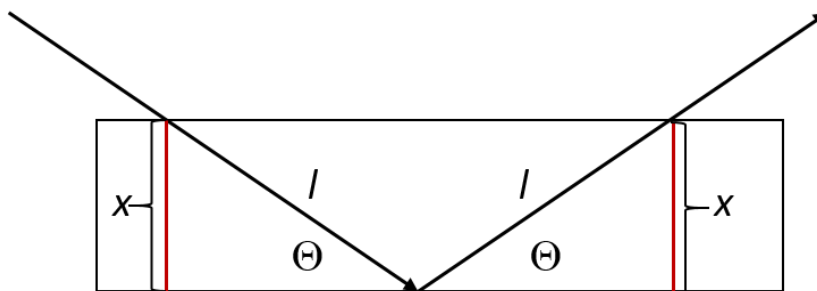
$$\ln(0,1) = -144,6 l / 5,7$$

$$l = (2,3026 \times 5,7) / 144,6 = 0,09008 \text{ см}$$

Но это расстояние не совпадает с толщиной слоя, оно гораздо больше его. В условии задачи указана геометрия съемки по Брэггу-Брентано, что означает съемку на отражение.

Излучение проходит через слой продукта дважды, сначала на пути от источника до образца железа, а потом при отражении на детектор после дифракции.

Речь в задаче идет не просто об ослаблении излучения, но об уменьшении интенсивности рефлекса. Это означает, что излучение падает на образец под углом и отражается от него тоже под углом:



Величина угла может быть рассчитана из уравнения Вульфа-Брэгга, поскольку в условии задачи речь идет о конкретном – первом – рефлексе на дифрактограмме. Для FeO первым является рефлекс (111).

Тогда можно рассчитать угол Θ , поскольку

$$2d \sin\Theta = \lambda, \text{ а } d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

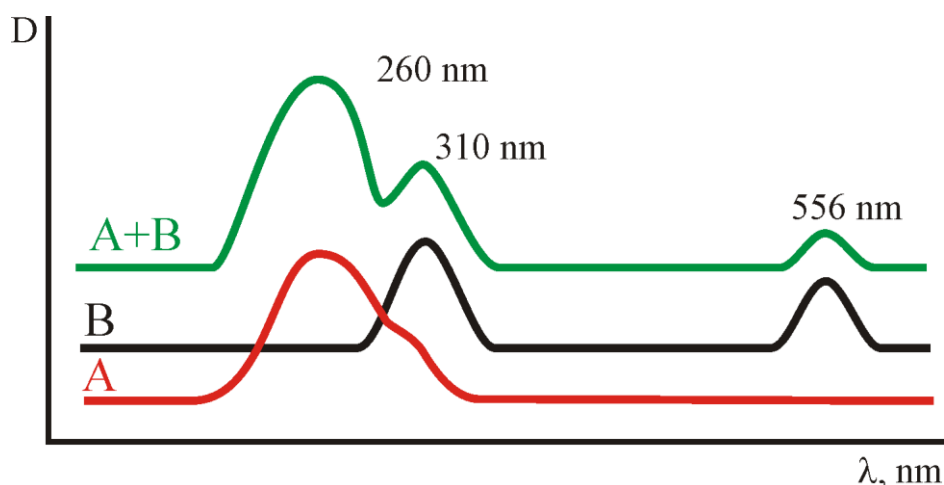
$$\sin\Theta = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2a} = 2,86 \times 1,732 / (2 \times 4,3) = 0,576$$

Толщина слоя x связана с пройденным путем l как $x = (l/2 \times \sin\Theta)$ (см. Рисунок).
Отсюда $x = (0,09008 / 2) \times 0,576 \text{ см} = 0,026 \text{ см} = 260 \text{ мкм}$.

ВАРИАНТ 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Задача 1. В ходе реакции была получена смесь двух продуктов А и В. Спектр поглощения раствора полученной смеси, снятый в кювете с длиной пути 1 см, показал, что в растворе имеется три максимума на длинах волн 260, 310 и 556 нм с оптической плотностью 3.096, 1.466 и 0,324 соответственно. Для индивидуальных соединений А и В известны их молярные коэффициенты экстинкции:

λ , нм	$\varepsilon(A)$ л/моль см	$\varepsilon(B)$ л/моль см
556		5400
310		14600
260	25800	



Определить концентрации соединений А и В в исследуемом растворе.

Ответ: $C(A) = 1,2 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$; $C(B) = 6,0 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$;

Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение: В спектроскопии УФ и видимого диапазона действует закон Бугера-Ламберта-Бера ($D = \varepsilon \times C \times l$), для которого работает правило аддитивности. Т.е. итоговый спектр будет представлять собой сумму спектров всех компонентов с интенсивностями, пропорциональными их концентрациям и коэффициентам экстинкции.

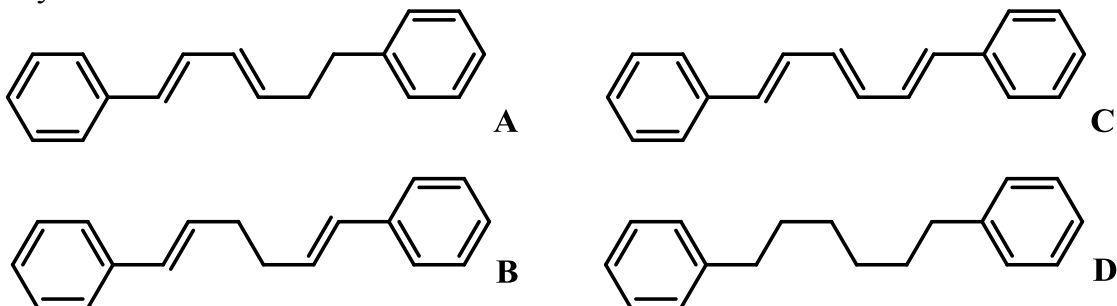
Из спектров индивидуальных соединений видно, что при длине волны 310 нм происходит перекрывание сигналов веществ А и В. Т.к. нам не известен коэффициент экстинкции вещества А при длине волны 310 нм, то мы не можем оценить его вклад в суммарную интенсивность сигнала. Следовательно, рассчитывать концентрации по данному пику нельзя. Но мы можем определить концентрацию вещества В по пику при 556 нм:

$$C(B) = 0,324 : (1 \text{ см} \times 5400 \text{ л/моль} \cdot \text{см}) = 6,0 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Так же из спектра мы видим, что при 260 нм вещество В не имеет поглощения. Следовательно, мы можем рассчитать концентрацию вещества А по данному пику:

$$C(B) = 3,096: (1 \text{ см} \times 25800 \text{ л/моль} \cdot \text{см}) = 1,2 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Задача 2. Расположите в порядке увеличения максимальной длины волны поглощения в спектре УФ соединения А-Д. Какой тип перехода при этом реализуется? Ответ поясните.



Ответ: D, B, A, C.

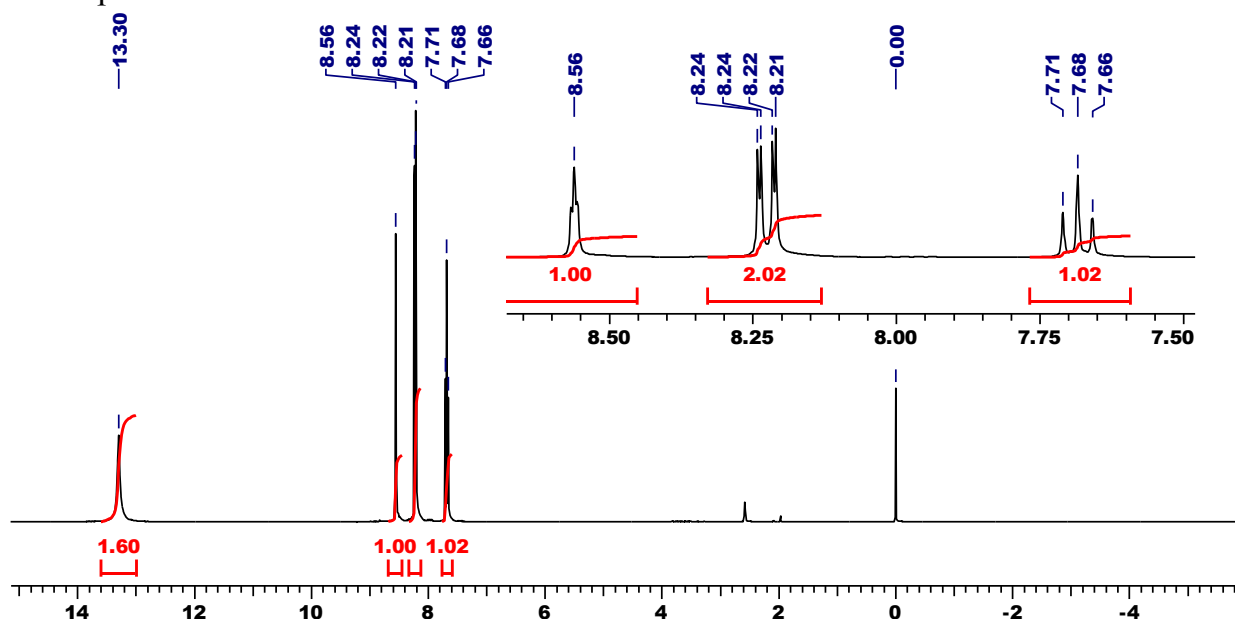
Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение: В данных соединениях возможны только два типа переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ имеют меньшую энергию и, соответственно, большую длину волны. Таким образом, переход с максимальной длиной волны будет соответствовать $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу. Длина волны $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода зависит от длины сопряженной цепи. Увеличения сопряженной цепи приводит к росту длины волны (батохромному сдвигу). Таким образом наименьшей длиной волны обладает соединение В, у которого только три связи находятся в сопряжении, а наибольшей – соединение С, у которого все атомы углерода вовлечены в единую π -систему. В соединении А наблюдаются две независимых π -системы, состоящих из трех и пяти двойных связей, а в соединении В - две независимых эквивалентных π -системы из четырех двойных связей. Таким образом, итоговый ответ: D, B, A, C.

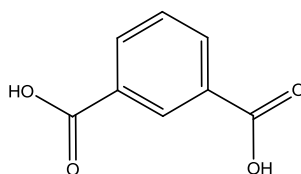
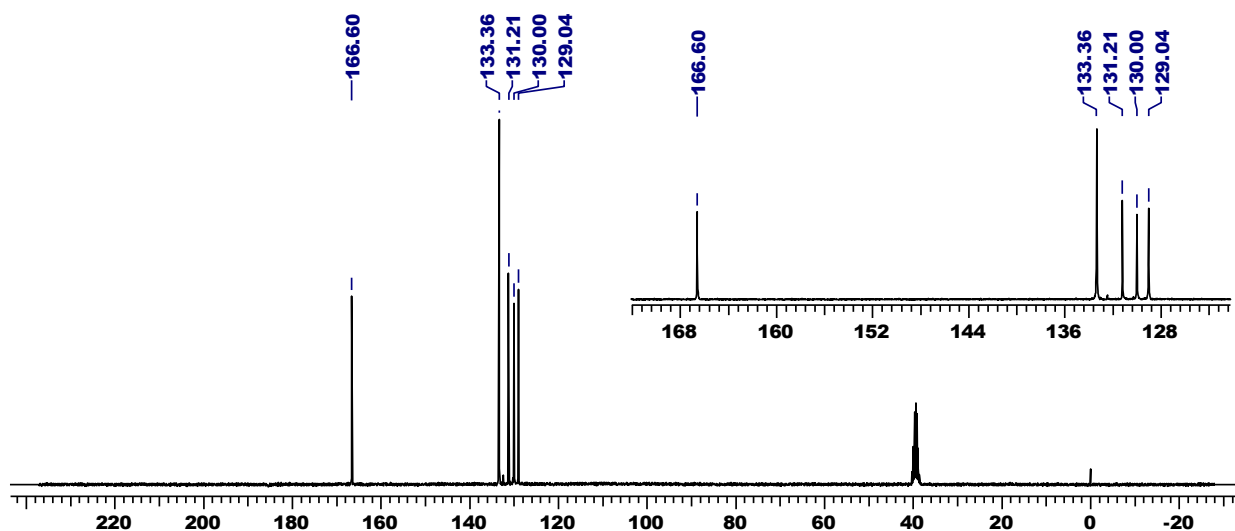
Задача 3

На полке с реактивами стояла старая банка с каким-то белым порошком. На потертой этикетке значилась загадочная надпись «...ая кислота». На основании спектров ЯМР определите, что это за кислота.

Спектр ^1H ЯМР:



Спектр ^{13}C ЯМР:



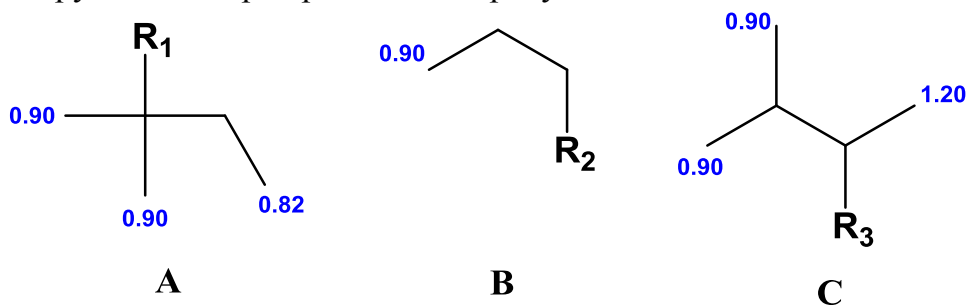
Ответ: Изофталевая кислота

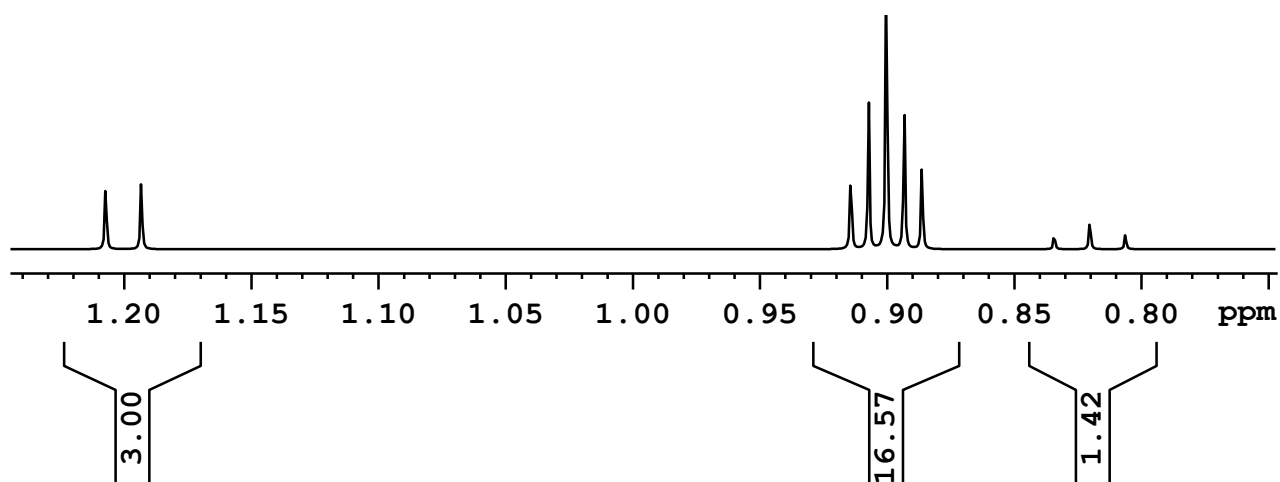
Оценка за правильный ответ: 20 баллов

Решение:

В представленной задаче у нас два спектра: спектр на ядре ^1H и спектр на ядре ^{13}C . Из протонного спектра видно, что это ароматическая кислота. По характеру расщепления сигналов (синглет, триплет и дублет) можно предположить, что это 1,3-замещение бензольного кольца. Анализ углеродного спектра показывает, что у нас один тип карбоксильной группы (область 167 м.д.), а также еще четыре типа атомов углерода в ароматической области, что тоже хорошо согласуется с 1,3-замещением бензольного кольца при условии симметричности заместителей. Т.к. интегральная интенсивность сигнала в протонном спектре при 13.3 м.д. (ОН-группа) больше единицы, можно предположить наличие двух карбоксильных групп и, как следствие строение: изофталевая кислота.

Задача 4. Определить мольное соотношение веществ А, В и С в растворе на основании соотношения интегральных интенсивностей метильных групп. Положение групп в спектре приведено на рисунке ниже.





Ответ:

$$\omega(A) = 24.69 \%$$

$$\omega(B) = 63.62 \%$$

$$\omega(C) = 11.69 \%$$

Оценка за правильный ответ: 15 баллов

Решение: Соотношение соединений *A* и *C* определяется сразу по соотношению сигналов при 0.82 и 1.20 ppm. В обоих случаях там присутствует по одной метильной группе. Соответственно, соотношение равно 3 : 1.42. В сигнале на 0.90 ppm находятся сигналы от двух метильных групп вещества *A*, одной метильной группы вещества *B* и двух метильных групп вещества. Т.е. на одну метильную группу вещества *B* приходится:

$$16,57 - (3 \times 2) - (1,42 \times 2) = 7,73. \text{ Таким образом, соотношение } A:B:C = 3 : 7.73 : 1.42.$$

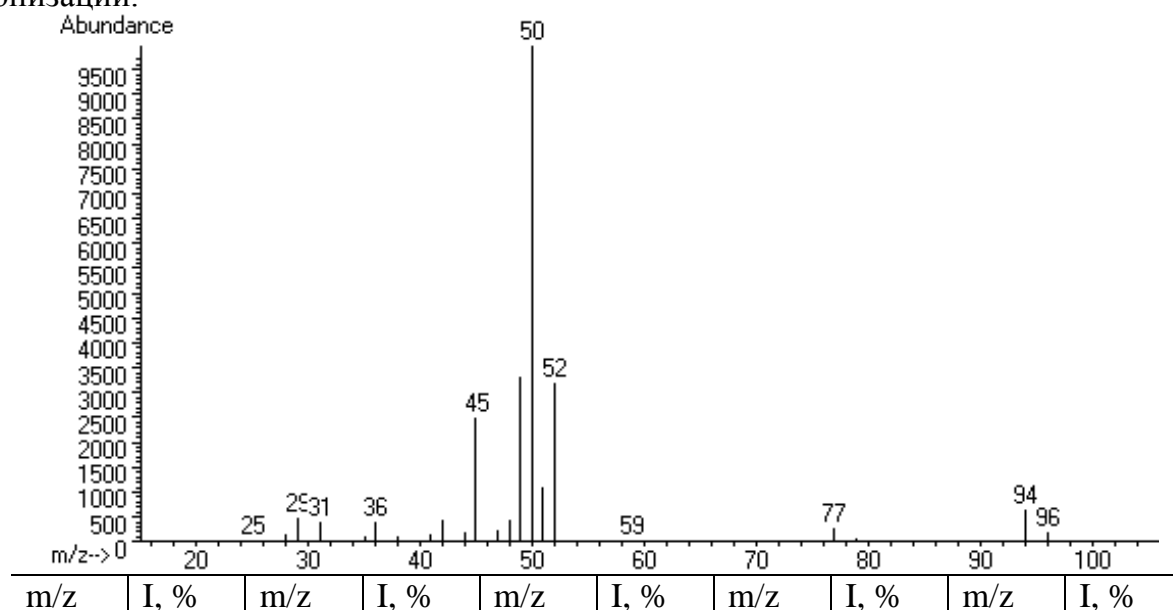
Следовательно,

$$\omega(A) = 100\% \times 3/(3+7.73+1.42) = 24.69 \%$$

$$\omega(B) = 100\% \times 7.73/(3+7.73+1.42) = 63.62 \%$$

$$\omega(C) = 100\% \times 1.42/(3+7.73+1.42) = 11.69 \%$$

Задача 5. Определите строение соединения по масс-спектру электронной ионизации.



25	0,40	36	4,30	44	2,30	51	11,40	79	0,90
26	0,60	37	0,50	45	25,00	52	33,00	94	8,60
28	1,70	38	1,40	46	0,30	53	0,40	95	0,20
29	4,90	40	0,40	47	2,60	59	0,40	96	2,84
30	0,30	41	1,60	48	4,80	76	0,70	97	0,065
31	4,40	42	4,80	49	33,20	77	2,90	98	0,012
35	1,50	43	0,30	50	100,0	78	0,30		

Ответ: Хлоруксусная кислота $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$.

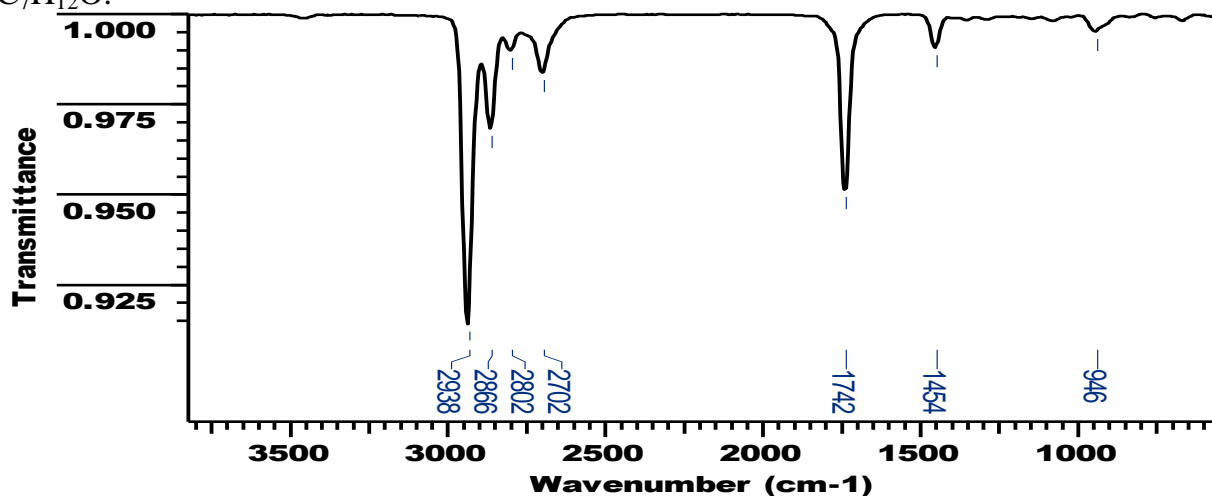
Оценка за правильный ответ: **20 баллов**

Решение:

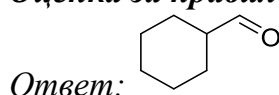
В первую очередь требуется определить формулу и элементный состав исследуемого соединения. В качестве молекулярного иона предположительно можно взять ион с массой 94, В этом случае мы наблюдаем еще присутствие ионов $(\text{M}+1)^+$, $(\text{M}+2)^+$ и $(\text{M}+3)^+$ с интенсивностями 2.32, 33.02 и 0,76 % от интенсивности сигнала M^+ . Значительный сигнал от $(\text{M}+2)^+$ позволяет предположить наличие атома хлора в составе молекулы, а интенсивность сигнала $(\text{M}+1)^+$ всего в 2.32% позволяет ожидать лишь два атома углерода (содержание изотопа ^{13}C составляет всего 1,1%) . Вклад в ион $(\text{M}+2)^+$ от атома хлора должен составлять 32,5% (исходя из природного содержания изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl) , однако мы имеем 33%. Из этого можно предположить наличие еще двух атомов кислорода в составе молекул, каждый из которых дает вклад 0,2% в $(\text{M}+2)^+$. Таким образом мы приходим к формуле $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}$, масса которой составляет 91 а.е.м. Из этого можно предположить, что состав соединения будет соответствовать полной брутто-формуле $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$.

Анализ самого масс-спектра показывает потерю массы 44, после чего остается фрагмент, все еще содержащий хлор (массы 50 и 52 в соотношении 100: 33). Такая потеря типична для карбоновых кислот, теряющих CO_2 . В результате остается фрагмент с формулой CH_3Cl , и на основании этого мы можем сказать, что искомое соединение – хлоруксусная кислота.

Задача 6. По спектру газовой фазы определите структуру соединения состава $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.



Оценка за правильный ответ: **15 баллов**



Решение: Из бруттоформулы $C_7H_{12}O$ находим, что степень ненасыщенности данного соединения (количество двойных связей и циклов) равно двойке: $R = 7(\text{число атомов углерода}) - 12(\text{число атомов водорода})/2 + 1 = 2$. Входящий в состав кислород может входить как гидроксигруппа, как карбонильная группа, либо как эфирная $C-O-C$. Вариант с OH -группой отпадает, т.к. отсутствует сигнал в области $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$. Зато вариант карбоксигруппы хорошо соответствует спектру, т.к. присутствует сигнал на 1742 см^{-1} . Опять же, для эфирной группы отсутствует пик при 1150 см^{-1} . Тип группы $C=O$ определяется по сигналам, наблюдаемым при 2702 и 2802 см^{-1} . Такая пара сигналов характерна для колебаний $C-H$ альдегидной группы. Отсутствие валентных колебаний $C-H$ в области $3000 - 3100 \text{ см}^{-1}$ позволяет предположить отсутствие двойных связей. Единственным вариантом реализации ненасыщенности в этом случае является образование цикла. Но при этом следует помнить, что малые циклы C_3 , C_4 дают валентные колебания CH в области $3000-3050 \text{ см}^{-1}$, которых не наблюдается в спектре. Кроме этого, малое количество полос позволяет предположить простую симметричную структуру. В результате приходим к ответу: циклогексанкарбальдегид.

**Спецификация для заключительного (очного) этапа
Олимпиады «Я – профессионал»**

Название направления	Физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях
Указание уровня подготовки	<i>Категория «бакалавриат»</i>
Описание целевой аудитории	Данный комплект заданий подготовлен в рамках олимпиады «Я – профессионал» и предназначен для оценки знаний и навыков студентов бакалавриата, обучающихся по естественно-научным направлениям (в первую очередь по физике и химии), а также студентов других направлений подготовки, интересующихся физическими методами исследования состава и структуры природных и синтетических объектов, веществ и материалов.
Максимальное количество баллов за задание	100 баллов
Время на выполнение	180 минут
Список ресурсов для самостоятельной подготовки	<p>ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, В ТОМ ЧИСЛЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев М.А. Кристаллография. Изд. Физ.-мат. Литературы. 2000. 496 с. 2. М.А. Порай-Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М. Высшая школа. 1982 г., 1989 г. 151 с. 3. Л. А. Асланов, Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. [Учеб. пособие для хим. спец. вузов] - М. Изд-во МГУ, 1983. - 288 с. 4. С.В. Павлов, Е.В. Болдырева. Типовые задачи по химии твердого тела. Рентгенография. Изд - во НГУ, 1998. 5. Л.Н. Мазалов. Рентгеновские спектры. Новосибирск. Изд. ИНХ СО РАН. 2003. 332 с. 6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под. ред. Бригса Д., Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 600 с. 7. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с. 8. Ведринский Р.В., Гегузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с 9. Я. Шестак. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 156 с. 10. В. Хеммингер, Г. Хене. Калориметрия. Теория и практика. – М.: Химия, 1990. 176 с. 11. В.А. Дребущак, Г.Ю. Шведенков. Термический анализ. – Новосибирск: Новосибирский

- государственный университет, 2003, 114 с.
12. В.А. Дребущак. Теплоёмкость твёрдых тел. – Новосибирск: Новосибирский госуниверситет, 2013. 156 с.
13. С.В. Цыбуля, С. В. Черепанова. Введение в структурный анализ нанокристаллов : учебное пособие. – Новосибирск: Новосибирский госуниверситет, 2009, 87 с. : ил., табл.; 29 см. - (Физика в НГУ); ISBN 978-5-94356-762-9
14. Свєргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986.

Для второго варианта МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ:

1. Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. «Бином», 2011. 557 с.
2. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений, М. «Бином», 2006. 438 с.
3. M. Hesse, H. Meer, B. Zeeh. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry», 2th edition, Thieme, 2007. 450 p.
4. Ю.А. Устынюк. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Часть I. Вводный курс», М., «Техносфера», 2016. 288 с.
5. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Учебное пособие. - Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2010. - 294 с.
6. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — 189 с.
7. Колесов Б. А. Прикладная КР-спектроскопия. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018 г., 397 с., ISBN 978-5-7692-1577-3
8. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. Издательство Московского университета, 1979.
9. И.В. Ельцов, А.А. Нефедов. Физические методы установления строения органических соединений. Учебно-методический комплекс. - Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2012.

Для третьего варианта ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ:

1. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. – М.: Физматлит, 2007. 672 с.
2. Willmott, P. (2011). An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications. John Wiley & Sons.
3. Synchrotrons and X-Ray Free Electron Lasers (EdX online course)

<p>Формат состязаний. Требования к содержанию и оформлению заданий.</p>	<p>Формат состязаний: письменный. На выбор участнику предлагается 3 варианта на разные тематики (участник должен сообщить организаторам ДО начала Очного тура, какой именно вариант он выбрал). Каждый участник получает бумажный бланк с условиями задач и бланк ответов. Ответы записываются в специальной форме на бланке ответов. Возможно использование черновика. Обязательна запись всех этапов решения: порядок и верность этапов решения также будет оцениваться.</p>
<p>Дополнительная информация/инструкции для участников, которые не вошли в Регламент по направлению</p>	<p>нет</p>
<p>Краткое описание структуры задания и его основные характеристики. Система оценивания заданий.</p>	<p>Для первого варианта ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА Состязание состоит из 11 заданий, которые поделены на 2 блока. Первый блок состоит из 5 тестовых заданий с выбором одного правильного ответа по тематикам: рентгеновская дифракция, рентгеновская спектроскопия, термический анализ Каждое задание требует выбрать один верный ответ из предложенного списка. Задания 1-5 оцениваются в 3 балла. Задания блока 1 оцениваются в 15 баллов Второй блок состоит из 6 заданий, каждое из которых подразумевает написание развернутого ответа с пояснениями. Задания предполагают: Знание элементарных основ методов рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии Умение использовать это знание для решения реальных задач, встречающихся при исследовании твердых веществ и материалов. Умение представлять результаты четко, ясно, логично. Задания блока 2 оцениваются в 85 баллов Для второго варианта МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: Состязание состоит из 11 заданий, которые поделены на 2 блока. Первый блок состоит из 5 тестовых заданий с выбором одного правильного ответа по тематикам: оптическая, колебательная и ЯМР-спектроскопия Каждое задание требует выбрать один верный ответ из предложенного списка. Задания 1-5 оцениваются в 3 балла. Задания блока 1 оцениваются в 15 баллов Второй блок состоит из 6 заданий, каждое из которых подразумевает написание развернутого ответа с пояснениями и предполагает: Знание элементарных основ методов оптической, колебательной и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии</p>

	<p>Умение качественно и количественно анализировать экспериментальные спектры, и использовать на практике эти знания для описания реальных процессов.</p> <p>Умение представлять результаты чётко, ясно, логично.</p> <p>Задания блока 2 оцениваются в 85 баллов</p> <p>Для третьего варианта ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ:</p> <p>Состязание состоит из 11 заданий, которые поделены на 2 блока.</p> <p>Первый блок состоит из 5 тестовых заданий с выбором одного правильного ответа по тематикам: генерация синхротронного излучения, его свойства, взаимодействие излучения с веществом, базовые представления об устройстве синхротрона и методах, которые он позволяет реализовать</p> <p>Каждое задание требует выбрать один верный ответ из предложенного списка. Задания 1-5 оцениваются в 3 балла. Задания блока 1 оцениваются в 15 баллов</p> <p>Второй блок состоит из 6 заданий, каждое из которых подразумевает написание развернутого ответа с пояснениями и предполагает:</p> <p>Наличие базовых представлений об устройстве синхротрона и генерации синхротронного излучения</p> <p>Понимание фундаментальных законов, лежащих в основе явления возникновения синхротронного излучения и управления его характеристиками</p> <p>Наличие базовых представлений о взаимодействии излучения с веществом</p> <p>Умение использовать предоставленные технические характеристики для решения расчётных задач</p> <p>Умение представлять результаты чётко, ясно, логично.</p> <p>Задания блока 2 оцениваются в 85 баллов</p>
Информация об элементах практикоориентированности в заданиях (участие работодателей в составлении заданий)	<p>Задания первого варианта «Физические методы исследования твердого тела» сформированы при участии ФГБУ ФИЦ Институт катализа СО РАН.</p> <p>Задания второго варианта «Молекулярная спектроскопия» сформированы при участии ФГБУ МТЦ СО РАН.</p> <p>Задания третьего варианта «Источники синхротронного излучения» сформированы при участии ФГБУ Института ядерной физики СО РАН.</p>
Критерии оценивания	<p>1) 100% максимального количества баллов</p> <p>Участник знает основы методов, умеет верно решить задачу в общем виде, умеет найти правильное численное решение, умеет чётко, ясно и логично изложить и обосновать результаты, умеет применить имеющиеся знания для подробного описания и объяснения реальных процессов</p> <p>2) 75% максимального количества баллов</p>

	<p>Участник знает основы методов, умеет верно решить задачу в общем виде с незначительными неточностями, умеет найти правильное численное решение, допускаются незначительные неточности, не влияющие на принципиальное решение задачи, умеет чётко, ясно и логично изложить и кратко, но не ошибочно обосновать результаты, умеет применить имеющиеся знания для краткого описания и объяснения реальных процессов.</p> <p>3) 50% максимального количества баллов</p> <p>Участник демонстрирует неполное знание основ методов, умеет частично верно решить задачу в общем виде, демонстрирует неполное понимание применяемых методов, способен получить лишь частично верное численное решение, демонстрирует частичное изложение полученных результатов, способен частично объяснить полученные результаты или/и наблюдаемые явления.</p> <p>4) 25% максимального количества баллов</p> <p>Участник демонстрирует минимальные базовые знания, не предоставляет верного решения, демонстрирует ложную интерпретацию изложенных фактов и минимальное понимание используемых методов.</p> <p>5) 0% максимального количества баллов</p> <p>Демонстрируемое решение полностью неверно.</p>
--	---

Подробное описание структуры задания и его основные характеристики
Описание необходимых навыков и система оценивания заданий

Для первого варианта **ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Блок 1

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Рентгеновская дифракция	Наличие базовых представлений о рентгеновской дифракции и её применениях для исследования твердых веществ и материалов	Задание 1 с выбором одного варианта ответа	2 балла
Рентгеновская дифракция	Наличие базовых представлений о рентгеновской дифракции и её применениях для исследования твердых веществ и материалов	Задание 2 с выбором одного варианта ответа	2 балла
Рентгеновская спектроскопия	Наличие базовых представлений о рентгеновской спектроскопии и её применениях для исследования твердых веществ и материалов	Задание 2 с выбором одного варианта ответа	2 балла
Рентгеновская спектроскопия	Наличие базовых представлений о рентгеновской спектроскопии и её применениях для исследования твердых веществ и материалов	Задание 4 на соответствие	2 балла
Термический анализ и калориметрия	Наличие базовых представлений о термическом анализе и калориметрии и их применениях для исследования твердых веществ и материалов	Задание 5 с выбором одного варианта ответа	2 балла

Блок 2

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Взаимодействие излучения с веществом	Наличие базовых знаний о взаимодействии излучения с веществом и умение применять их для решения практических задач, в частности, оценить нагревание образца за счет поглощения излучения	Задание 1 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Дифракция рентгеновского	Умение определить пространственную группы симметрии по систематическим погасаниям	Задание 2 с развёрнутым ответом	Понимание и применение

излучения			10 баллов
Дифракция рентгеновского излучения	Умение рассчитать параметры элементарной ячейки по порошковой дифрактограмме	Задание 3 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
Дифракция рентгеновского излучения	Умение качественно и количественно описывать микроструктуру поликристаллических образцов на основании данных рентгеновской порошковой дифракции в сопоставлении с комплементарными методами	Задание 4 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия	Наличие базовых знаний о данных методах и умение применять их для решения практических задач	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Дифракция рентгеновского излучения	Умение рассчитать общее число рефлексов на дифрактограмме для данного излучения, определить индексы Миллера для рефлексов на дифрактограмме вещества с известной структурой, знание основных структурных типов, знание уравнения Вульфа-Брэгга, умение связать значения межплоскостных расстояний с параметрами элементарной ячейки, знание систематических погасаний, умение рассчитать поглощение излучения образцом известного состава и геометрии, умение рассчитать положение рефлексов на порошковой дифрактограмме, умение рассчитать ослабление конкретного рефлекса из-за поглощения излучения веществом	Задание 6 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 25 баллов

Разбалловка по этапам для каждой задачи блока 2

Задача 1 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Выстроен общий ход решения	2
2	Рассчитана энергия одного фотона при известной длине волны	2
3	Рассчитан поток энергии при известном потоке фотонов	2
4	Учтено частичное поглощение	2

5	Рассчитана масса кристалла при известных плотности и объеме	2
6	Подведенная энергия связана с изменением температуры через теплоемкость	3
7	Получен окончательный ответ в виде скорости повышения температуры	2

Задача 2 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определен тип центрировки по погасаниям	2
2	Определено наличие плоскостей скользящего отражения перпендикулярно одной кристаллографической оси	1
3	Определено наличие плоскостей скользящего отражения перпендикулярно второй кристаллографической оси	1
4	Определен тип плоскостей скользящего отражения перпендикулярно одной кристаллографической оси	1
5	Определен тип плоскостей скользящего отражения перпендикулярно второй кристаллографической оси	1
6	Найденные центрировка и плоскости скользящего отражения корректно отражены символами при записи символа ПГС	2
7	Определено наличие элемента симметрии вдоль третьей кристаллографической оси и это отражено при записи символа ПГС	2

Задача 3 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Сформулированы правила систематических погасаний для данного типа центрировки	1
2	Найдены индексы Миллера первых пяти-шести разрешенных рефлексов	1
3	Определена последовательность рефлексов на порошковой дифрактограмме	2
4	Записана формула расчета параметра элементарной ячейки кубической структуры по значению межплоскостного расстояния и индексов Миллера рефлекса	2
5	Для численного расчета выбран рефлекс, который даст наибольшую точность расчета параметра ячейки	2
6	Представлен итоговый верный численный ответ	2

Задача 4 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Дано пояснение того, почему средние размеры частиц, определяемые выбранными методами, могут различаться	1
2	Дано пояснение того, в каком случае средний размер частиц, определяемый методом адсорбции, близок к среднему размеру областей когерентного рассеяния, определяемому по данным рентгеновской дифракции, а в каком случае они различаются	1
3	Дано пояснение того, в каком случае средний размер частиц, определяемый методом адсорбции, близок к среднему размеру частиц, определяемому методом просвечивающей электронной микроскопии, а в каком случае они различаются	1

4	Дано пояснение того, в каком случае средний размер частиц, определяемый методом просвечивающей электронной микроскопии, близок к среднему размеру областей когерентного рассеяния, определяемому по данным рентгеновской дифракции, а в каком случае они различаются.	1
5	Дано корректное описание микроструктуры образцов для первого условия – крупные высокопористые агрегаты первичных частиц	2
6	Дано корректное описание микроструктуры образцов для второго условия – крупные непористые частицы, имеющие микроблочное строение	2
7	Дано корректное описание микроструктуры образцов для третьего условия – нанокристаллические порошки, механическая смесь наночастиц, являющихся по своей атомной структуре монокристаллическими	2

Задача 5 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Представлена общая формула перехода от длины волны фотона к его энергии	1
2	Численно рассчитана энергия фотона для первой длины волны	1
3	Численно рассчитана энергия для второй длины волны	1
4	Численно рассчитана энергия для третьей длины волны	1
5	Переведена энергия из эВ в Дж	1
6	Показано, какая энергия – в сравнении с работой выхода – позволяет наблюдать фотоэффект	1
7	Представлена общая формула для расчёта потока фотонов определенной энергии в секунду по известной мощности лазера	2
8	Численно рассчитан поток фотонов определенной энергии в секунду по известной мощности лазера для одной длины волны	1
9	Численно рассчитан поток фотонов определенной энергии в секунду по известной мощности лазера для другой длины волны	1
10	Учтен квантовый выход	1
11	Представлена общая формула перехода от потока электронов $[\text{сек}^{-1}]$ к фототоку $[\text{мкА}]$	2
12	Численно рассчитан фототок $[\text{мкА}]$ для одной длины волны	1
13	Численно рассчитан фототок $[\text{мкА}]$ для другой длины волны	1

Задача 6 (25б)

№	Этапы решения	Баллы
1	Представлено уравнение Вульфа-Брэгга	1
2	Приведена формула для расчета минимального доступного межплоскостного расстояния для данной длины волны	1

3	Учтено наложение эквивалентных рефлексов	1
4	Определен тип центрировки α -Fe	1
5	Определены систематические погасания в объемноцентрированной кубической ячейке	1
6	Записаны индексы Миллера непогасающих рефлексов для объемноцентрированной кубической структуры	1
7	Разрешенные рефлексы расположены в правильном порядке	1
8	Представлена общая формула связи параметра элементарной ячейки для кубической структуры с d_{hkl}	1
9	Рассчитаны значения d_{hkl} для α -Fe исходя из параметра ячейки и индексов hkl	1
10	Рассчитаны значения d_{hkl} для FeO исходя из параметра ячейки и индексов hkl	1
11	Определено число рефлексов, для которых значение d_{hkl} не меньше предельно допустимого для данной длины волны (для α -Fe)	1
12	Определен тип центрировки NaCl (FeO)	1
13	Определены систематические погасания в гранецентрированной кубической ячейке	1
14	Записаны индексы Миллера непогасающих рефлексов для гранецентрированной кубической структуры	1
15	Разрешенные рефлексы расположены в правильном порядке	1
16	Определено число рефлексов, для которых значение d_{hkl} не меньше предельно допустимого для данной длины волны (для FeO)	1
17	Приведена общая формула I/I_0 для поглощения излучения веществом	1
18	Приведена общая формула для расчета массового коэффициента поглощения излучения соединением веществом	1
19	Рассчитан массовый коэффициент поглощения для FeO	1
20	Представлена общая формула для расчета пути, пройдя который излучение теряет интенсивность в заданное число раз	1
21	Численно рассчитан путь, пройдя который излучение теряет интенсивность в заданное число раз (в соответствии с условием данной конкретной задачи)	1
22	Определено, что геометрия Брэгга-Брентано означает съемку на отражение	1
23	Записана общая формула для перехода от пройденного излучением пути l к толщине слоя x через $\sin\Theta$	1
24	Численно рассчитан $\sin\Theta$ для первого рефлекса по уравнению Вульфа-Брэгга	1
25	Численно рассчитана толщина слоя, соответствующая ослаблению в 10 раз интенсивности конкретного рефлекса (исходя из соответствующего ему угла Θ)	1

Для второго варианта **МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ:**

Блок 1

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Оптическая спектроскопия	Наличие базовых представлений об оптической спектроскопии	Задание 1 с выбором одного варианта ответа	3 балла
ЯМР-спектроскопия	Наличие базовых представлений о ЯМР-спектроскопии	Задание 2 с выбором одного варианта ответа	3 балла
Спектроскопия отдельных молекул	Наличие базовых представлений о ЯМР-спектроскопии в жидкостях	Задание 2 с выбором одного варианта ответа	3 балла
ЯМР, КР, УФ спектроскопия	Наличие базовых представлений ЯМР, КР и УФ спектроскопии, умение интерпретировать спектры	Задание 4 на соответствие	3 балла
ЯМР-спектроскопия	Наличие базовых представлений о ЯМР-спектроскопии	Задание 5 с выбором одного варианта ответа	3 балла

Блок 2

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Взаимодействие излучения с веществом. Поглощение	Наличие базовых знаний о взаимодействии излучения с веществом и умение применять их для решения простых задач	Задание 1 с развёрнутым ответом	Понимание, 10 баллов
Флуоресценция и фосфоресценция	Понимание базовых принципов явлений флуоресценции и фосфоресценции, умение применять их на практике для решения расчётных задач	Задание 2 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
ЯМР-спектроскопия	Понимание основных принципов метода и умение использовать их на практике для решения практических	Задание 3 с развёрнутым ответом	Понимание и применение

	задач		15 баллов
Колебательные и вращательные спектры молекул	Наличие базовых знаний о колебательных и вращательных спектрах молекул, и умение применять их для решения простых задач	Задание 4 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
ЯМР-спектроскопия	Умение интерпретировать и анализировать спектры ЯМР, применяя полученную информацию для расшифровки структур	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Колебательная спектроскопия	Наличие базовых представлений о колебательных спектрах малых молекул, умение применять их для решения расчётных задач, умение применять имеющиеся знания для объяснения реальных явлений	Задание 6 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 20 баллов

Разбалловка по этапам для каждой задачи блока 2

Задача 1 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Получено выражение для расчёта поглощения для триптофана	3
2	Получено выражение для расчёта поглощения для тирозина	3
3	Получено выражение для расчёта поглощения для фенилаланина	3
4	Суммирование и представление итогового ответа	1

Задача 2 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определение минимальной длины волны D.	2
2	Объяснение для D	2
3	Определение максимальной длины волны C.	2
4	Объяснение для D	2
5	Определение очередности между A и B	2
6	Объяснение для A и B	2
7	Определение типа перехода	3

Задача 3 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определение мультиплетности трех сигналов	1

2	Соотношение линий в мультиплете	2
3	Расчет площади левого сигнала	2
4	Расчет площади правого сигнала	2
5	Расчет центрального сигнала	2
6	Определение доли левого сигнала	2
7	Определение доли центрального сигнала	2
8	Определение доли правого сигнала	2

Задача 4 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определение роли кислорода (простой эфир)	3
2	Определение отсутствия двойных связей	3
3	Отсутствие циклов C_3 , C_4	3
4	Итоговый ответ	1

Задача 5 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определение, что данное соединение является алифатической кислотой	1
2	Определение наличия метильной группы в искомой молекуле	1
3	Определение отсутствия протон-протонных взаимодействий по отсутствию расщепления на сигналах	3
4	Дана верная интерпретация сигнала на 2.67 м.д.	2
5	Дана верная интерпретация сигнала на 180 м.д.	2
6	Нахождение трёх типов углеродных атомов в алифатической области	1
7	Определение того, что представленные карбоксильные группы не эквивалентны	2
8	Определение наличия одной CH_2 -группы и двух эквивалентных метильных групп	2
9	Суммирование результатов и представление искомой структуры	1

Задача 6 (20б)

	Этапы решения	Баллы
1	Определение наличия хлора	3
2	Определение наличия двух атомов углерода	3
3	Определение наличия двух атомов кислорода	3

4	Определение конечной формулы	3
5	Определение потери в 44 а.е.м. как CO ₂	3
6	Итоговая формула.	5

Для третьего варианта ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Блок 1

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Устройство синхротронов	Наличие базовых представлений об устройстве синхротрона	Задание 1 с выбором одного варианта ответа	3 балла
Рентгеновское излучение. Диапазоны энергий	Наличие базовых представлений диапазонах применяемых энергий, умение производить численный перевод из одних единиц измерения в другие	Задание 2 с выбором одного варианта ответа	3 балла
Устройство синхротронов. Синхротронное излучение	Понимание фундаментальных процессов генерации синхротронного излучения, оценка диапазонов энергий	Задание 3 с выбором одного варианта ответа	3 балла
Синхротронное излучение	Наличие базовых представлений о природе синхротронного излучения	Задание 4 с выбором одного варианта ответа	3 балла
Синхротронное излучение	Наличие базовых представлений о применении синхротронного излучения	Задание 5 с выбором одного варианта ответа	3 балла

Блок 2

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Устройство синхротрона. Базовые принципы генерации синхротронного излучения.	Наличие базовых представлений о физических процессах, лежащих в основе генерации синхротронного излучения и умения применять эти знания на практике для численного решения задач	Задание 1 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
Электромагнитное излучение. Свойства электромагнитного	Наличие базовых представлений о физических процессах, лежащих в основе генерации электромагнитного излучения и умение	Задание 2 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов

излучения	применять эти знания на практике для оценки и/или проведения численных расчётов		
Оптические системы синхротрона	Наличие базовых представлений об оптических системах синхротрона, знание основных законов дифракции рентгеновского излучения и умения применять эти знания на практике для численного решения задач	Задание 3 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
Оптические системы синхротрона	Наличие базовых представлений об оптических системах синхротрона и умения применять эти знания на практике для численного решения задач	Задание 4 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Устройство синхротрона. Ондулятор	Наличие базовых представлений об устройствах и фундаментальных законах генерации синхротронного излучения и умение применять эти знания на практике для оценки и/или проведения точных численных расчётов.	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 25 баллов
Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	Наличие базовых представлений о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом, и умения применять эти знания на практике для численного решения задач	Задание 6 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов

Разбалловка по этапам для каждой задачи блока 2

Задача 1 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Записано выражение, связывающее через силу Лоренца магнитное поле, скорость электрона, и радиус обреты	5
2	Записано выражение для радиуса орбиты через магнитное поле и энергию электрона	3
6	Правильно выполнен численный расчет	2

Задача 2 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Верно определено, какие волны будут давать наибольшее расхождение по фазе	2

2	Верно определено, в каких пределах будет изменяться разность фаз этих волн	2
3	Верно оценен угол α между нормальными к фронтам волн через расстояние до источника и его размер	3
4	Получено верное соотношение между длиной пространственной когерентности и длиной волны	2
5	Верно рассчитана энергия излучения исходя из длины волны	2
6	Получена верная итоговая формула для решения задачи в общем виде	4
7	Получено верное численное решение	2

Задача 3 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Верно определено, что необходимо воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга (принцип работы кристалла-монокроматора)	3
2	Верно использовано уравнение Вульфа-Брэгга для расчета длины волны излучения (общая формула)	1
3	Верно рассчитана энергия излучения исходя из длины волны (Общая формула)	3
4	Получены верные численные значения	3

Задача 4 (15б)

	Этапы решения	Баллы
1	Верно определено, что зеркало является эллиптическим.	5
2	Верно записано выражение, связывающее для эллиптического зеркала и вертикальной фокусировки его радиус, расстояние до источника, расстояние от зеркала до точки фокусировки и угол падения рентгеновского излучения (в общем виде)	5
3	Верно подставлены численные значения (в единой системе единиц)	4
4	Получено верное итоговое численное значение	1

Задача 5 (25б)

	Этапы решения	Баллы
1	Получено корректное численное значение только собственной частоты колебания электрона для задания а)	3*
2	Получено корректное численное значение только собственной частоты колебания электрона для задания б)	3*
3	Получено общее выражение для учёта эффекта Доплера	1
4	Получено корректное численное значение частоты колебания электрона для задания а) с учётом влияния эффекта Доплера	9*
5	Получено корректное численное значение частоты колебания электрона для задания б) с учётом влияния эффекта Доплера	9*

6	Корректно указан диапазон изучения для задания а)	1
7	Корректно указан диапазон изучения для задания б)	1
8	Корректно указаны методы для задания а)	1
9	Корректно указаны методы для задания б)	1
1 0	Корректно указана информация о получаемом строении вещества для задания а)	1
1 1	Корректно указана информация о получаемом строении вещества для задания б)	1

**Этапы 1 и 2 оцениваются только, если не пройдены этапы 3 - 5. Прохождение этапов 3- 5 перекрывает прохождение этапов 1 и 2*
Задача 6 (10б)

	Этапы решения	Баллы
1	Верно записана общая формула для расчета поглощения при прохождении через определенный слой материала.	2
2	Верно учтены массовые коэффициенты поглощения.	2
3	Верно получены численные значения для каждого слоя.	3
4	Верно учтено последовательное прохождение через оба слоя. Рассчитано именно поглощение, а не пропускание.	2
5	Верно сделан вывод о том, какой слой вносит больший вклад в поглощение.	1

**Спецификации для заключительного (очного) этапа
Олимпиады «Я – профессионал»**

Название направления	Физико-химические методы в междисциплинарных исследованиях
Указание уровня подготовки	Категория «магистратура/специалитет»
Описание целевой аудитории	Данный комплект заданий подготовлен в рамках олимпиады «Я – профессионал» и предназначен для оценки знаний и навыков студентов магистратуры/специалитета, обучающихся по естественно-научным направлениям (в первую очередь по физике и химии), а также студентов других направлений подготовки, интересующихся физическими методами исследования состава и структуры природных и синтетических объектов, веществ и материалов
Максимальное количество баллов за задание	100 баллов
Время на выполнение	180 минут
Список ресурсов для самостоятельной подготовки	<p>Для первого варианта ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, В ТОМ ЧИСЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев М.А. Кристаллография. Изд. Физ.-мат. Литературы. 2000. 496 с. 2. М.А. Порай-Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. М. Высшая школа. 1982 г., 1989 г. 151 с. 3. Л. А. Асланов, Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. [Учеб. пособие для хим. спец. вузов] - М. Изд-во МГУ, 1983. - 288 с. 4. С.В. Павлов, Е.В. Болдырева. Типовые задачи по химии твердого тела. Рентгенография. Изд - во НГУ, 1998. 5. Л.Н. Мазалов. Рентгеновские спектры. Новосибирск. Изд. ИНХ СО РАН. 2003. 332 с. 6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под. ред. Бригса Д., Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 600 с. 7. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с. 8. Ведринский Р.В., Гегузин И.И. Рентгеновские спектры поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с 9. Я. Шестак. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 156 с. 10. В. Хеммингер, Г. Хене. Калориметрия. Теория и практика. – М.: Химия, 1990. 176 с.

11. В.А. Дребущак, Г.Ю. Шведенков. Термический анализ. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003, 114 с.
12. В.А. Дребущак. Теплоёмкость твёрдых тел. – Новосибирск: Новосибирский госуниверситет, 2013. 156 с.
13. С.В. Цыбуля, С. В. Черепанова. Введение в структурный анализ нанокристаллов : учебное пособие. – Новосибирск: Новосибирский госуниверситет, 2009, 87 с. : ил., табл.; 29 см. - (Физика в НГУ).; ISBN 978-5-94356-762-9
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986.
15. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. – М.: Физматлит, 2007. 672 с.
16. Willmott, P. (2011). An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications. John Wiley & Sons.
17. Synchrotrons and X-Ray Free Electron Lasers (EdX online course)

Для второго варианта МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ:

1. Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. «Бином», 2011. 557 с.
2. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений, М. «Бином», 2006. 438 с.
3. М. Hesse, Н. Meer, В. Zeeh. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry», 2th edition, Thieme, 2007. 450 p.
4. Ю.А. Устынюк. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Часть I. Вводный курс.», М., «Техносфера», 2016. 288 с.
5. Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Учебное пособие. - Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2010. - 294 с.
6. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — 189 с.
7. Колесов Б. А. Прикладная КР-спектроскопия. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018 г., 397 с., ISBN 978-5-7692-1577-3
8. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. Издательство Московского университета, 1979.
9. И.В. Ельцов, А.А. Нефедов. Физические методы установления строения органических соединений. Учебно-методический комплекс. - Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2012.

Формат состязаний. Требования к содержанию и оформлению заданий.	Формат состязаний: письменный Каждый участник получает бумажный бланк с условиями задач и бланк ответов. Ответы записываются в специальной форме на бланке ответов. Возможно использование черновика. Обязательна запись всех этапов решения: порядок и верность этапов решения также будет оцениваться.
Дополнительная информация/инструкции для участников, которые не вошли в Регламент по направлению	Нет
Краткое описание структуры задания и его основные характеристики. Система оценивания заданий.	<p>Для первого варианта ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, В ТОМ ЧИСЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ</p> <p>Состязание состоит из 6 заданий, каждое из которых подразумевает написание развернутого ответа с пояснениями. Задания предполагают:</p> <p>Знание элементарных основ методов рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии</p> <p>Умение использовать это знание для решения реальных задач, встречающихся при исследовании твердых веществ и материалов.</p> <p>Умение представлять результаты чётко, ясно, логично.</p> <p>Задания оцениваются в 100 баллов</p> <p>Для второго варианта МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ:</p> <p>Состязание состоит из 6 заданий, каждое из которых подразумевает написание развернутого ответа с пояснениями и предполагает:</p> <p>Знание элементарных основ методов оптической, колебательной и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии</p> <p>Умение качественно и количественно анализировать экспериментальные спектры, и использовать на практике эти знания для описания реальных процессов.</p> <p>Умение представлять результаты чётко, ясно, логично.</p> <p>Задания оцениваются в 100 баллов</p>
Информация об элементах практикоориентированности в заданиях (участие работодателей в составлении заданий)	<p>Вариант «Физические методы исследования твердого тела, в том числе, с использованием синхротронного излучения»</p> <p><i>Задание 4 сформировано при участии партнеров-работодателей ФИЦ Институт катализа СО РАН.</i></p> <p><i>Задание 5 сформировано при участии партнеров-работодателей Институт ядерной физики СО</i></p>

	<p><i>РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН</i></p> <p>Вариант «Молекулярная спектроскопия»</p> <p><i>Задание 3 сформировано при участии партнеров-работодателей Институт химической кинетики и горения СО РАН</i></p> <p><i>Задание 5 сформировано при участии партнеров работодателей МТЦ СО РАН</i></p>
Критерии оценивания	<p>1) 100% максимального количества баллов Участник знает основы методов, умеет верно решить задачу в общем виде, умеет найти правильное численное решение, умеет чётко, ясно и логично изложить и обосновать результаты, умеет применить имеющиеся знания для подробного описания и объяснения реальных процессов</p> <p>2) 75% максимального количества баллов Участник знает основы методов, умеет верно решить задачу в общем виде с незначительными неточностями, умеет найти правильное численное решение, допускаются незначительные неточности, не влияющие на принципиальное решение задачи, умеет чётко, ясно и логично изложить и кратко, но не ошибочно обосновать результаты, умеет применить имеющиеся знания для краткого описания и объяснения реальных процессов.</p> <p>3) 50% максимального количества баллов Участник демонстрирует неполное знание основ методов, умеет частично верно решить задачу в общем виде, демонстрирует неполное понимание применяемых методов, способен получить лишь частично верное численное решение, демонстрирует частичное изложение полученных результатов, способен частично объяснить полученные результаты или/и наблюдаемые явления.</p> <p>4) 25% максимального количества баллов Участник демонстрирует минимальные базовые знания, не предоставляет верного решения, демонстрирует ложную интерпретацию изложенных фактов и минимальное понимание используемых методов.</p> <p>5) 0% максимального количества баллов Демонстрируемое решение полностью неверно.</p>

**Для первого варианта ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА, В ТОМ ЧИСЛЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		<i>Номер и тип задания.</i>	<i>Уровень сложности. Максимальный балл</i>
Взаимодействие излучения с веществом	Наличие базовых знаний о взаимодействии излучения с веществом и умение применять их для решения практических задач, в частности, оценить нагревание образца за счет поглощения излучения	Задание 1 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Дифракция рентгеновского излучения	Умение определить пространственную группы симметрии по систематическим погасаниям	Задание 2 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
Фотоэффект	Наличие базовых знаний о данном явлении методах и умение применять их для решения практических задач	Задание 3 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Исследование структуры нанокристалличе- ских материалов	Умение использовать комплекс физических методов исследования для установления наноструктуры материалов	Задание 4 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 10 баллов
Генерация синхротронного излучения	Умение производить расчет характеристик синхротронного излучения на основе знания технических параметров генерирующих устройств	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 25 баллов
Порошковая дифракция	Умение оценить изменения дифракционной картины при протекании химической реакции и провести необходимые количественные расчеты	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 25 баллов

Для второго варианта МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ:

Элемент содержания/тема	Что проверяется в рамках темы	Соответствующие задания	
		Номер и тип задания.	Уровень сложности. Максимальный балл
Взаимодействие излучения с веществом. Поглощение	Наличие базовых знаний о взаимодействии излучения с веществом и умение применять их для решения практических задач	Задания 1,2 с развёрнутым ответом	Понимание, 15 баллов
ЯМР-спектроскопия	Понимание основных принципов метода и умение использовать их на практике для решения практических задач	Задание 3 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 20 баллов
Колебательные и вращательные спектры молекул	Наличие базовых знаний о колебательных и вращательных спектрах молекул, и умение применять их для решения простых задач	Задание 4 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
Масс-спектры электронной ионизации	Умение интерпретировать и анализировать спектры электронной ионизации, применяя полученную информацию для расшифровки структур	Задание 5 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 15 баллов
ИК спектроскопия	Умение интерпретировать и анализировать ИК спектры соединений в газовой фазе для установления их структуры	Задание 6 с развёрнутым ответом	Понимание и применение 20 баллов